Обзор. Бензол на основе трёхэлектронной связи.

Безверхний Владимир Дмитриевич.

Украина, Черновицкая область, Хотинский район, с. Недобоевцы.

e-mail: bezvold@ukr.net

Резюме: Используя концепцию трёхэлектронной связи можно изобразить реальную электронную структуру бензола и других молекул, объяснить специфику ароматической связи и рассчитать энергию делокализации. Приведено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение существования трёхэлектронной связи. Показано, что функция $y = a + b/x + c/x^2$ полностью описывает зависимость энергии и кратности химической связи от длины связи.

Ключевые слова: бензол, трёхэлектронная связь, полувиртуальная частица, фермион, запутанное квантовое состояние, интерферирующая Вселенная.

Оглавление:

1. ВВЕДЕНИЕ.

Химическая связь всегда была основой химии. Развитие химической науки можно рассматривать как эволюцию знаний о химической связи. Ароматическая связь — это фундаментальная основа органической химии. Понятие трёхэлектронной связи в молекуле бензола дает возможность объяснить специфику ароматической связи. Также становится очевидным почему плоские молекулы с 6, 10 и т.д. электронами (согласно правилу Хюккеля $4n + 2$) должны быть ароматическими, а плоские молекулы с 4, 8 и т.д. электронами не могут быть ароматическими по определению.

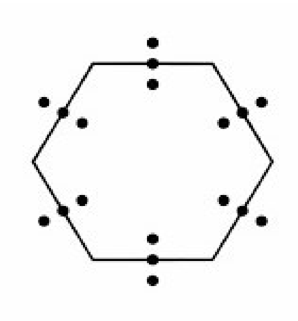
Описание химической связи, которое дает квантовая теория, в особенности метод молекулярных орбиталей, это просто математическая модель. Эта модель есть приближенным представлением о молекулах и их связях, так как квантово-механические расчеты органических молекул нуждаются в существенных упрощениях и являются достаточно сложными.

Представление о трёхэлектронной связи и полученные в данной работе математические зависимости являются простыми, наглядными и дают точные результаты различных величин (кратность связи, энергия химической связи, энергия делокализации бензола). Следует также четко представлять то, что трёхэлектронная связь — это совместное взаимодействие трёх электронов из взаимно ориентированными спинами, что приводит к новому типу химической связи (A •↑ •↓ •↑ A, A •↑ •↓ •↑ B). Данный тип химической связи, трёхэлектронная связь, дает возможность изобразить реальные молекулы органических и неорганических веществ без привлечения виртуальных структур, которые не существуют в реальности.

Использование трёхэлектронной связи для описания молекулы бензола дает

возможность элементарно вычислить энергию делокализации бензола, понять почему кратность C-C связи бензола больше 1.5 и понять саму суть ароматической связи, которая оказывается очень наглядной. Кроме этого, для вычисления энергии делокализации не нужно выбирать реперные структуры. Энергия делокализации логически вытекает из самого понятия о ароматичности бензола и его структуры с точки зрения трёхэлектронной связи.

Замечу, что трёхэлектронную связь для описания молекулы бензола использовал W. O. Kermak, R. Robinson и J. J. Thomson в начале XX века [5, 6]. Молекула бензола с трехэлектронной связью (W. O. Kermak, R. Robinson, J. J. Thomson, scheme 1):



Но, поскольку не учитывался спин электронов, то проблемы начались уже в циклооктатетраене и поэтому описание молекулы бензола с помощью трёхэлектронной связи оказалось неудачным. Использование трёхэлектронной связи с кратностью 1.5 и учет спина каждого электрона приводит к очень хорошим результатам при описании молекулы бензола и объяснении ароматичности в целом. С помощью трёхэлектронной связи с кратностью 1.5 можно представить реальную формулу многих органических и неорганических молекул без помощи виртуальных структур.

2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ ТРЁХЭЛЕКТРОННОЙ СВЯЗИ.

2.1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Если допустить, что химическая связь между двумя атомами может образовываться с помощью трёх электронов из взаимно ориентированными спинами (↑↓↑), то структуру молекулы бензола можно изобразить так (see figure 1 and figure 2, scheme 2):

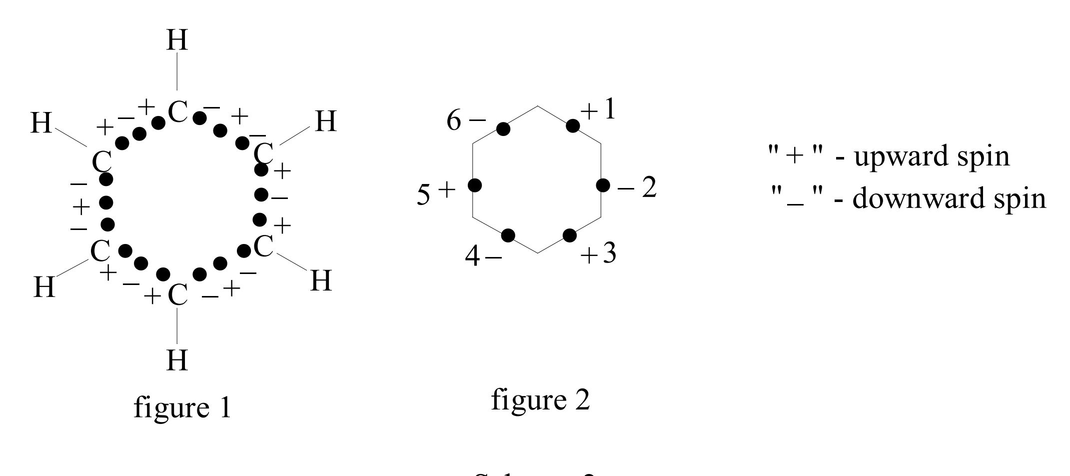


figure 1 figure 2

Scheme 2

Следует отметить, что спины центральных электронов на противоположных сторонах имеют противоположную ориентацию (смотри рисунок 2). Сейчас подробно рассмотрим взаимодействие шести центральных электронов между собой. Пронумеруем их как показано на рисунке 2. Так как спин электрона 1 и спины электронов 2 и 6 противоположно ориентированны (смотри рисунок 2) (1 (+), 2 (-), 6 (-)), то электрон 1 будет взаимодействовать (притягиваться) соответственно к электронам 2 и 6. Заметим, что расстояние между электронами 1 и 6, и 1 и 2 равно 1.210 Å, что легко показать, если принять расстояние между атомами углерода в бензоле 1.397 Å, а угол между атомами углерода равный 120º. Сравним расстояния между электронами 1 и 6, и 1 и 2 с длинами связей этана, этилена

и ацетилена [7] (see scheme 3):

$H_3C—CH_3$ L_{C-C} = 1.543 Å

$H_2C=CH_2$ $L_{C=C}$ = 1.338 Å

$HC\equiv CH$ $L_{C\equiv C}$ = 1.205 Å

6 − , + 1, − 2, + 3, 4 −, 5 +; 1.210 Å

L_{1-2} = 1.210 Å

Scheme 3

Как видим, расстояние между центральными электронами 1 и 2, и 1 и 6 молекулы бензола приблизительно равно расстоянию между атомами углерода в молекуле ацетилена, таким образом взаимодействие между электронами 1 (+) и 2 (-), и 1 (+) и 6 (-) должно быть значительным. Притяжение обозначим стрелками. Соответственно к суммированию векторов результирующий вектор будет направлен к центру, то есть электрон 1 под действием электронов 2 и 6 будет смещаться к центру (see figure 3, scheme 4):

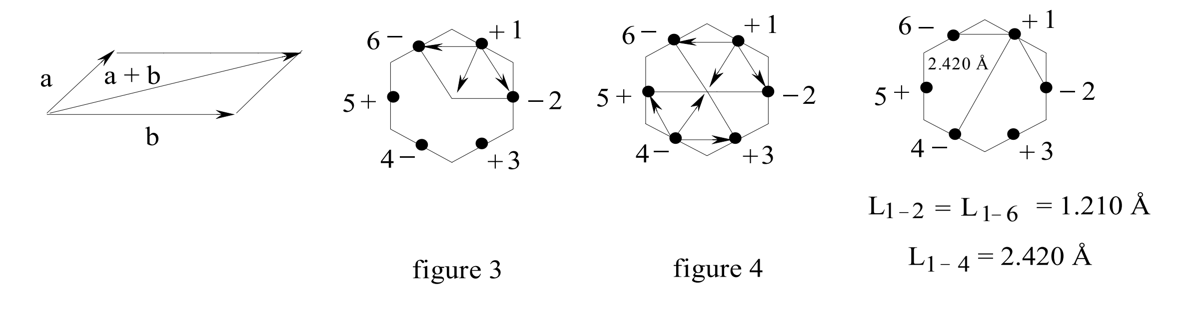


figure 3 figure 4

Scheme 4

Если рассматривать электрон 4, то с ним происходит аналогическая ситуация (рисунок 4) и он также будет смещаться к центру, при этом, что очень важно, у него и у

электрона 1 спины имеют противоположную ориентацию, то есть электрон 1 (+) и электрон 4 (-) будут через цикл между собой притягиваться. Аналогично будут между собой взаимодействовать и электроны 6 (-) и 3 (+), а также электроны 2 (-) и 5 (+). Расстояние между электронами 1 и 4 в бензоле равно 2.420 Å. Интересно отметить, что это расстояние ровно в два раза больше чем расстояние между электронами 1 и 2, или между электронами 1 и 6 (1.210 Å · 2 = 2.420 Å). Это взаимодействие через цикл и являет собой суть делокализации электронов, естественно, вместе с трёхэлектронной связью. Так как, кроме трёхэлектронной связи в молекуле бензола есть еще и взаимодействие через цикл, то есть бензольное ядро как бы сжимается, то понятно, что кратность C–C связи в бензоле будет больше 1.5.

Таким образом, ароматическая система - это циклическая система с трёхэлектронными связями, в которой существует взаимодействие центральных электронов через цикл. В молекуле бензола таких взаимодействий через цикл три - попарно между электронами 1 (+) и 4 (-), 2 (-) и 5 (+), 3 (+) и 6 (-) как показано на рисунке 5 (scheme 5):

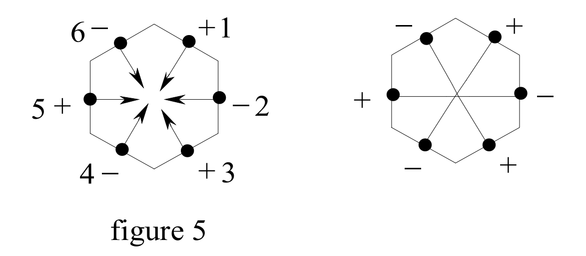
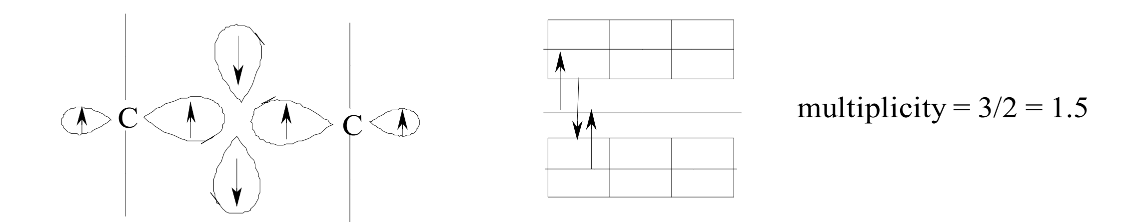


figure 5

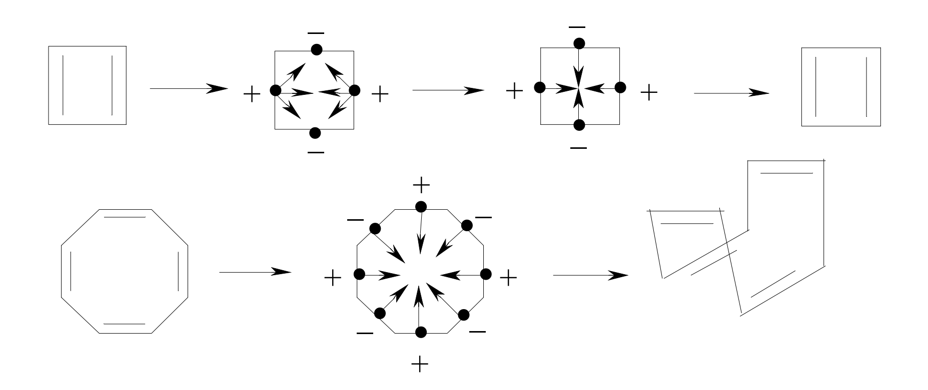
Scheme 5

Атомы углерода в бензоле sp^2 — гибридизированные. Трёхэлектронную связь между двумя атомами углерода в молекуле бензола можно изобразить так (scheme 6):



Scheme 6

Атомы углерода в бензоле имеют октет равный 8 (3 + 3 + 2 = 8). Следует отметить, что центральные электроны трёхэлектронной связи вследствие наибольшего расстояния от ядер атомов должны быть более подвижными по сравнению с другими электронами трёхэлектронной связи. Взаимодействие центральных электронов с противоположными спинами через цикл легко объясняет, почему циклобутадиен и циклооктатетраен не являются ароматическими соединениями (scheme 7):

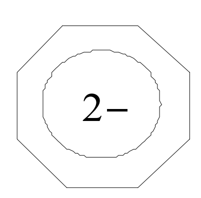


Scheme 7

Как видим, и в циклобутадиене и в циклооктатетраене электроны взаимодействующие через цикл имеют одинаковые спины, и естественно будут отталкиваться, поэтому взаимодействия через цикл не будет, и молекула не будет ароматической. В циклобутадиене вследствие небольшого расстояния это приводит к возникновению

антиароматических свойств, а в циклооктатетраене есть возможность возникновения неплоской молекулы, где взаимодействие центральных электронов становится невозможным и молекула утрачивает взаимодействие через цикл, и как следствие теряет также трёхэлектронные связи, что приводит к структуре в которой чередуются одинарные и двойные связи.

Объяснение, что циклооктатетраен неароматический так как неплоский не выдерживает критики, поскольку дианион циклооктатетраена ароматический и имеет плоскую структуру [8], [9] (scheme 8).



Planar

Scheme 8

Рентгеноструктурным анализом определена кристаллическая структура калиевой соли дианиона 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраена [10], [11]. Восьмиугольный цикл является плоским с длинами C-C связей приблизительно 1.41 Å (scheme 9).

Planar

CH_3 CH_3 2− H_3C CH_3

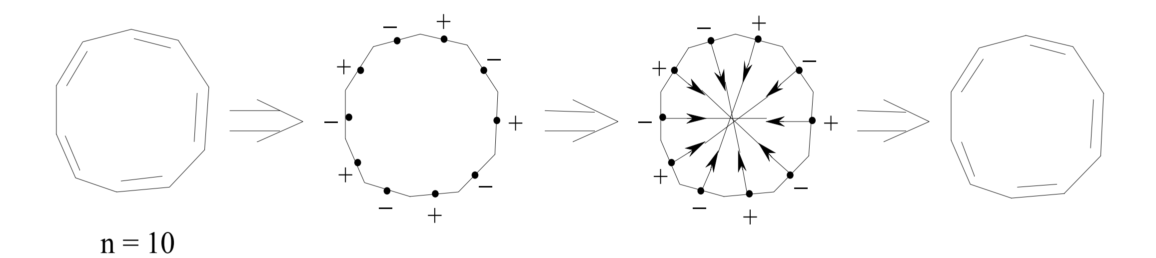
$L_{c\text{-}c} \approx 1.41$ Å

Scheme 9

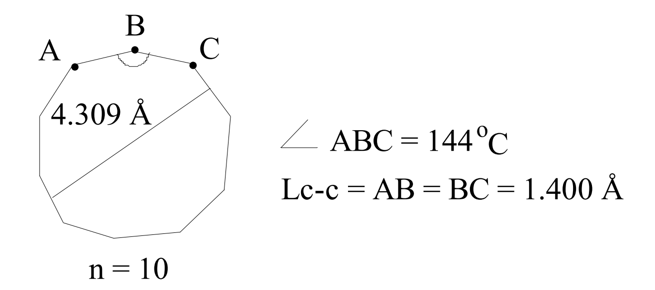
Из вышеприведенного можно сделать вывод, что циклооктатетраен принимает форму ванны не потому что велико угловое напряжение (15°) при плоской структуре, а потому что при взаимодействии через цикл центральные электроны трёхэлектронных связей имеют одинаковый спин и будут отталкиваться. Таким образом, для уменьшения энергии циклооктатетраен принимает форму ванны и становится неплоским, что делает невозможным взаимодействие центральных электронов.

Циклобутадиен являет собой прямоугольный высоко реакцийноспособный диен [8, стр. 79].

Интересно также рассмотреть циклодекапентаен (цис-изомер [10]-аннулена) (see scheme 10, scheme 11).



Scheme 10



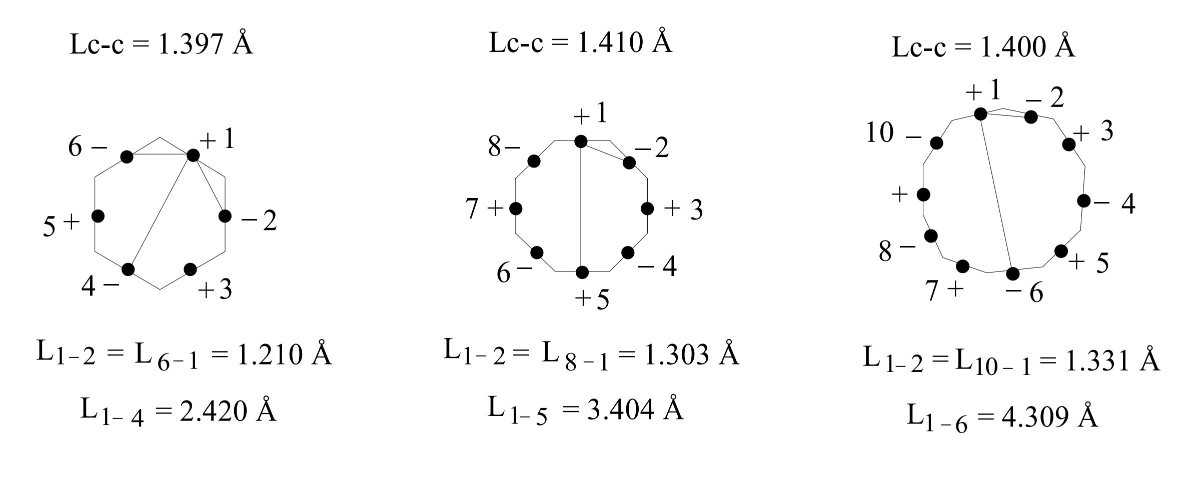
Scheme 11

Поскольку центральные электроны трёхэлектронных связей имеют противоположно ориентированные спины, то взаимодействие через цикл возможно. Но расстояние

между центральными электронами на противоположных сторонах, которые взаимодействуют через цикл очень большое (4.309 Å если взять Lc-c = 1.400 Å для правильного десятиугольника), угловое напряжение значительное (24°) и поэтому стабилизация за счет взаимодействия через цикл на таком значительном расстоянии будет небольшой и может не перекрывать энергетические затраты на образование плоской молекулы.

Циклодекапентаен получен в виде кристаллического вещества при – 80°С. По спектрам ^{13}С-ЯМР и ^{1}Н-ЯМР установлено, что вещество неплоское и является олефином, что является логическим исходя из большого расстояния между центральными электронами [8, стр. 84], [12].

Необходимо обратить внимание на то, что при переходе от бензола к циклооктатетраену и далее к циклодекапентаену увеличивается расстояние не только между центральными электронами на противоположных сторонах (взаимодействие через цикл), а также и между соседними центральными электронами. Представим это на рисунке (scheme 12).



Scheme 12

Как видим, расстояние между соседними центральными электронами 1 и 2 в бензоле составляет 1.210 Å, в правильном восьмиугольнике уже 1.303 Å, а в правильном десятиугольнике 1.331 Å (это фактически расстояние между атомами углерода в молекуле этилена). То есть, при переходе от бензола к правильному восьмиугольнику и десятиугольнику возрастает не только угловое напряжение (0°, 15°, 24°) и расстояние между центральными электронами, которые находятся на противоположных сторонах (2.420 Å; 3.404 Å; 4.309 Å), а также и расстояние между соседними центральными электронами 1 и 2 (1.210 Å; 1.303 Å; 1.331 Å), что приводит к значительному ослаблению взаимодействия через цикл в правильном десятиугольнике. Поэтому, правильный шестиугольник (бензол) есть идеальная ароматическая система. Так как угловое напряжение равно нулю, расстояние между центральными электронами как соседними так и размещенными на противоположных сторонах есть минимальным (соответственно 1.210 Å и 2.420 Å). То есть, взаимодействие через цикл будет максимальным. При переходе к правильному десятиугольнику эти превосходства утрачиваются. Поэтому циклодекапентаен и есть олефин.

Отметим для сравнения, что если для плоского циклооктатетраена взять Lc-c = 1.400 Å то получим L(1-5) = 3.380 Å, L(1-2) = L(8-1) = 1.293 Å, что несущественно отличается от приведенных выще расстояний между центральными электронами при Lc-c = 1.410 Å.

Взаимодействием через цикл вместе с трёхэлектронной связью можно объяснить ароматичность коронена, [18]-аннулена, нафталина и других органических соединений (смотри заключение).

Теперь перейдем к определению энергии делокализации бензола. Можно легко

показать, что зависимости кратность = f(L) и E = f(L), где кратность – кратность связи, L – длина связи в Å, E – энергия связи в КДж/моль будут хорошо описываться функцией $y = a + b/x + c/x^2$ для всех типов связи (C-C, C-N, C-O, C-S, N-N, N-O, O-O, C-P).

Как исходные точки для C–C связи мы возьмем этан, этилен, ацетилен.

Для длин связей используем данные [7]:

$H_3C—CH_3$	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$
L_{C-C} = 1.543 Å	$L_{C=C}$ = 1.338 Å	$L_{C\equiv C}$ = 1.205 Å

Кратность C-C связи в этане, этилене и ацетилене принимаем как обычно равную 1, 2, 3.

Для энергий связей возьмем данные [7, стр. 116]:

$H_3C—CH_3$	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$
$E_{C—C}$ = 347.9397 kj/mole	$E_{C=C}$ = 615.489 kj/mole	$E_{C\equiv C}$ = 812.278 kj/mole

Приведенные энергии связей (за данными Л. Полинга) — это константы энергий связей, что отображают энергию, которая б затрачивалась на идеальный разрыв данных связей без последующей перестройки полученных осколков. То есть, вышеприведенные энергии не являются энергиями диссоциации связей.

Выполнив все необходимые расчеты получим уравнения:

$$c - \text{c bond multiplicity} = -0.06040343 - \frac{5.67787529}{L} + \frac{11.28562201}{L^2} \qquad (1)$$

$$\text{E of c} - \text{c bonds} = -2221.34518418 + \frac{5065.62912191}{L} - \frac{1699.18638789}{L^2} \qquad (2)$$

С данных уравнений получим:

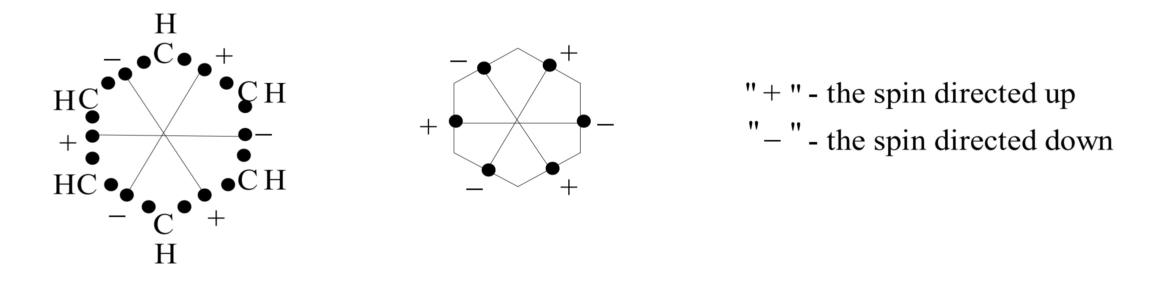
Кратность с–с бензола (L = 1.397 Å) = 1.658

Кратность с–с графита (L = 1.42 Å) = 1.538 ≈ 1.54

Ес–с бензола (L = 1.397 Å) = 534.0723 КДж/моль

Ес–с графита (L = 1.42 Å) = 503.3161 КДж/моль

Если учесть, что в бензоле есть трёхэлектронные связи, а также взаимодействие через цикл, мы можем вычислить энергию взаимодействия через цикл (scheme 13).



Scheme 13

Для этого мы должны вычислить энергию "чистой" трёхэлектронной связи, то есть связи с кратностью 1.5, для чего решим уравнение:

$$1.5 = -\,0.06040343 - \frac{5.67787529}{L} + \frac{11.28562201}{L^2} \qquad (3)$$

из уравнения получим L = 1.42757236 Å.

Значит, если бы в молекуле бензола была "чистая" трёхэлектронная связь с кратностью 1.5, то длина с–с связи была б L = 1.42757236 Å.

Вычислим теперь энергию "чистой" трёхэлектронной связи с кратностью 1.5, зная ее длину L = 1.42757236 Å:

$$\mathrm{Ec-c}\,(\mathrm{L} = 1.42757236\ \text{Å}) = -\,2221.34518418 + \frac{5065.62912191}{1.42757236} - \frac{1699.18638789}{(1.42757236)^2}$$

Ec – c (L = 1.42757236 Å) = 493.3097 КДж/моль

Учитывая то, что энергия с-с связи бензола с кратностю 1.658 равна Ec–c бензолу = 534.0723 КДж/моль, разница будет равна:

ΔE = 534.0723 КДж/моль – 493.3097 КДж/моль = 40.7626 КДж/моль.

40.7626 КДж/моль — это энергия взаимодействия через цикл, которая приходится на одну с-с связь. Значит, энергия взаимодействия через цикл будет вдвое больше:

E1 = 40.7626 КДж/моль · 2 = 81.5252 КДж/моль (19.472 ККал/моль)

Понятно, что три взаимодействия через цикл и являют собой действительную энергию делокализации бензола, которая равна:

E = 3E1 = 3 · 81.5252 КДж/моль = 244.5756 КДж/моль (58.416 ККал/моль) (scheme 14)

3 · E = 244.5756 kj/mole

Scheme 14

Можно также вычислить выиграш энергии молекулы бензола по сравнению с искривленным циклогексатриеном (допустим, что энергия С-Н связей в данных молекулах одинакова). Для этого вычислим сумму энергий одинарных и двойных с-с связей циклогексатриена:

E2 = 3Ec–c + 3Ec═c = 2890.286 КДж/моль

Энергия шести с–с связей бензола с кратностю 1.658 равна:

E3 = 6 · 534.0723 КДж/моль = 3204.434 КДж/моль

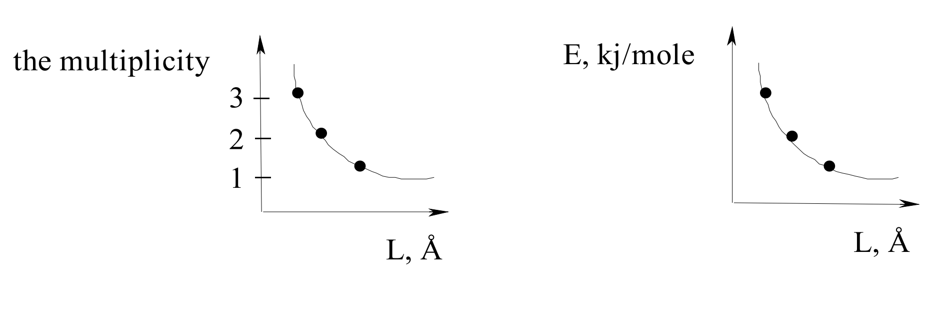
Значит, энергия выиграша бензола по сравнению с искривленным циклогексатриеном

будет равна:

E = E3 – E2 = 3204.434 КДж/моль – 2890.286 КДж/моль = 314.148 КДж/моль (75.033 ККал/моль).

2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Покажем более подробный расчет коэффициентов для наших математических соотношений. Давайте рассмотрим соотношения Кратность = f(L) и E = f(L) для связей C-C, где кратность – кратность связи, L – длина связи в Å, E – энергия связи в КДж/моль (scheme 15).



Scheme 15

Как исходные точки для данных связей мы будем использовать этан, этилен и ацетилен. Для длин связей возьмем данные [7]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
L_{C-C} = 1.543 Å	$L_{C=C}$ = 1.338 Å	$L_{C\equiv C}$ = 1.205 Å

Кратность C-C связи в этане, этилене и ацетилене принимаем как обычно равную 1, 2, 3.

Для энергий связей возьмем данные [7, стр. 116]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
E_{C-C} = 347.9397 kj/mole	$E_{C=C}$ = 615.489 kj/mole	$E_{C\equiv C}$ = 812.278 kj/mole

Если у нас есть две переменные и мы получили набор точек, и нанесли их на плоскость в прямоугольной системе координат, и если данные точки описывают уравнение прямой y = ax + b, то для подбора коэффициентов a и b с наименьшим среднеквадратичным отклонением от экспериментальных точек необходимо вычислять коэффициенты a и b по формулам:

$$a = \frac{\left(\sum(x \cdot y) - \left(\sum x \cdot \sum y\right)/n\right)}{\left(\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2/n\right)} \qquad (4)$$

$$b = \left(\sum y\right)/n - a\left(\sum x\right)/n \qquad (5)$$

n - число заданных значений x или y.

Если мы хотим знать насколько велика допущенная погрешность, то необходимо оценить соответствие между вычисленными и измеренными значениями y, что характеризуется величиной:

$$r^2 = \frac{\left[\sum(x \cdot y) - \left(\sum x \cdot \sum y\right)/n\right]^2}{\left(\left[\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2/n\right]\left[\sum y^2 - \left(\sum y\right)^2/n\right]\right)} \qquad (6)$$

Близость r^2 к единице означает, что наша линейная регрессия хорошо согласуется с экспериментальными точками.

Методом подбора найдем, что функция $y = a + b/x + c/x^2$ наилучшим образом описывает зависимости Кратность = f(L) и E = f(L), эта функция описывает данные зависимости вообще для всех типов химических связей.

Сделаем некоторые преобразования для функции $y = a + b/x + c/x^2$, примем $X = 1/x$,

$$Y = \frac{(y - y_1)}{(1/x - 1/x_1)}, \quad b_1 = b + c/x_1,$$

то получаем: $Y = b_1 + cX$, то есть обычное уравнение прямой, тогда

$$c = \frac{\left(\sum(1/x \cdot Y) - \left(\sum(1/x) \cdot \sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right) - \left(\sum(1/x)\right)^2/n\right)} \tag{7}$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum(1/x)\right)/n \tag{8}$$

n – число заданных значений Y.

Найдем а из уравнения: $\sum y = na + b\sum(1/x) + c\sum(1/x^2)$, (9)

при n = 3.

Найдем теперь Кратность = f(L) для C–C, C=C, C≡C.

Таблица 1. Вычисление коэффициентов для зависимости Кратность = f(L).

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (multiplicity)
					1.543	1
	0.74738416	0.55858308	10.07089756	7.52682927	1.338	2
	0.82987552	0.68869338	11.00186391	9.13017751	1.205	3
∑	1.57725967	1.24727645	21.07276147	16.65700678	4.086	6

$1/x_1 = 0.64808814$ $x_1 = 1.543$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1.66729469$ $\Sigma(1/x) = 2.22534781$ при n = 3

c = 11.28562201 b = - 5.67787529 a = - 0.06040343

$$\text{Therefore the multiplicity of c} - \text{c bonds} = -0.06040343 - \frac{5.67787529}{L} + \frac{11.28562201}{L^2} \tag{1}$$

Из уравнения получаем:

Кратность C−C (этан) = 1

Кратность C=C (этилен) = 2

Кратность C≡C (ацетилен) = 3

Кратность C−C (графит) (L = 1.42 Å) = 1.538 ≈ 1.54

Кратность C−C (бензол) (L = 1.397 Å) = 1.658

Как видим, кратность C−C связи в бензоле равна 1.658, что очень близко к порядку связи 1.667 вычисленного по методу МО [8, стр. 48].

Необходимо отметить, что для данной функции $y = a + b/x + c/x^2$ при использовании трёх пар точек (x_1, y_1), (x_2, y_2) и (x_3, y_3) коэффициенты a, b, c вычисляются однозначно, фактически они (коэффициенты) ставятся в соответствие к данным точкам. Таким образом, мы находим данные коэффициенты для дальнейшей работы с уравнением. Чтобы убедится, что данная зависимость $y = a + b/x + c/x^2$ хорошо описывает Кратность = f(L) и E = f(L) необходимо сделать корреляцию для четырёх и более точек. Например, для зависимости Кратность = f(L) для C−C связей прибавим четвёртую точку ($L_{C–C}$ = 1.397 Å, Кратность = 1.667) и получим уравнение с $r^2 = 0.9923$ и коэффициентами a = - 0.55031721, b = - 4.31859233, c = 10.35465915. Так как, для уравнений Кратность = f(L) и E = f(L) не просто по объективным причинам определить четыре и более точек для одного вида связи, коэффициенты a, b, c будем вычислять используя три точки (в основном это данные для одинарной, двойной и тройной связи). Полученные таким образом зависимости дают хорошие результаты по кратности и энергии связей.

Найдем зависимость E = f(L) для C−C связей

$y = a + b/x + c/x^2$ $\quad X = 1/x$ $\quad Y = \dfrac{(y - y_1)}{(1/x - 1/x_1)}$

$b_1 = b + c/x_1$ $\quad Y = b_1 + cX$

Как обычно:

$$c = \frac{\left(\sum(1/x \cdot Y) - \left(\sum(1/x) \cdot \sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right) - \left(\sum(1/x)\right)^2/n\right)} \quad (7)$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum(1/x)\right)/n \quad (8)$$

n – число заданных значений Y.

Вычислим a из уравнения $\sum y = na + b\sum(1/x) + c\sum(1/x^2)$, (9)

при n = 3.

Таблица 2. Вычисление коэффициентов для зависимости E = f(L).

	1/x	$1/x^2$	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, kj/mole)
					1.543	347.9397
	0.74738416	0.55858308	2694.46159281	2013.79790195	1.338	615.4890
	0.82987552	0.68869338	2554.29339132	2119.74555296	1.205	812.2780
∑	1.57725967	1.24727645	5248.75498413	4133.54345491	4.086	1775.7067

$1/x_1 = 0.64808814$ $x_1 = 1.543$ $y_1 = 347.9397$

$\Sigma(1/x^2) = 1.66729469$ $\Sigma(1/x) = 2.22534781$ при n = 3

c = - 1699.18638789 b = 5065.62912191 a = - 2221.34518418

$$\text{E of c} - \text{c bonds} = -2221.34518418 + \frac{5065.62912191}{L} - \frac{1699.18638789}{L^2} \quad (2)$$

Из уравнения получим:

Ec–c (этан) = 347.9397 КДж/моль

Ec═c (этилен) = 615.4890 КДж/моль

Ec≡c (ацетилен) = 812.2780 КДж/моль.

2.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, с помощью трёхэлектронной связи можно объяснить ароматичность, вычислить энергию делокализации, понять специфику ароматической связи. Ароматическая связь в молекуле бензола — это одновременное взаимодействие трёх пар центральных электронов с противоположно ориентированными спинами через цикл. Но, так как центральные электроны есть частью трёхэлектронных связей, то это фактически взаимодействие шести трёхэлектронных связей между собой, которое выражается в трёх взаимодействиях через цикл плюс шесть трёхэлектронных связей. Не следует также забывать в данной системе о важной роли шести атомных ядер, вокруг которых и образуется ароматическая система. Свойства ядер, в особенности их заряд, будут влиять на свойства ароматической системы.

Сформулируем, наконец, постулаты теории трёхэлектронной связи (ТТС):

1) Химическая связь между двумя атомами может образовываться с помощью трёх электронов с противоположно ориентированными спинами (↑↓↑).

  ↑↓↑   ↑↓↑
A • • • A   A • • • B

2) Электронная оболочка каждого атома в стабильной частице (молекуле, ионе, радикале) должна иметь количество электронов, которое соответствует октету. Отклонения от октета приводят к неустойчивости частицы.

3) Состояние трёхэлектронной связи определяется правилом октета.

4) Количество электронов задействованных в химической связи должно быть максимальным, тогда энергия системы будет минимальна. С учетом пунктов 5 и 2.

5) При образовании химической связи электроны (их спины) ориентируются так, чтоб взаимодействие (притяжение) между ними было максимальным.

6) Ароматическая связь — трёхэлектронная связь в плоских циклических системах с специфическим взаимодействием электронов через цикл.

Легко показать, что используя трёхэлектронную связь можно объяснить парамагнетизм и строение молекулы кислорода, строение карбоксилат-аниона, озона, нафталина и других органических и неорганических соединений. Для примера приведем структуры некоторых веществ с точки зрения трёхэлектронной связи.

Нафталин (scheme 16)

Антрацен (scheme 17)

Фенантрен (scheme 18)

Коронен (scheme 19)

[18]-Аннулен (scheme 20)

Интересно отметить исключительную симметричность структур нафталина, антрацена, коронена и [18]-аннулена, что вообще характерно для большинства ароматических соединений.

На примере [18]-аннулена можно проиллюстрировать взаимодействие через цикл центральных электронов трёхэлектронной связи. Взаимодействуя через цикл, они смещаются к центру, в направлении внутренних атомов водорода, тем самым увеличивая электронную плотность внутри цикла и уменьшая снаружи цикла. Поэтому внешние протоны (12 H) будут давать сигналы в области более слабого поля (уменьшение электронной плотности), а внутренние (6 H) будут давать сигналы в области более сильного поля (увеличение электронной плотности). Что и наблюдается в действительности [13]. Необходимо также отметить, что внутренние протоны притягивая центральные электроны дополнительно усиливают взаимодействие через

цикл, тем самым стабилизируя ароматическую систему. Но все-таки решающим есть взаимодействие через цикл.

Если в ароматической системе нет внутренних протонов, то внешние протоны будут давать сигналы в области слабого поля (одна из особенностей ароматических соединений).

Понятно, что в случае антиароматических систем, когда взаимодействия (притягивания) через цикл нету, так как центральные электроны имеют одинаковые спины и отталкиваются, изменение электронной плотности внутри цикла и снаружи цикла будет обратным к ароматическим системам.

Далее продолжим демонстрацию строения органических и неорганических соединений.

N ⟹ + − − + + N − ⟹ + − − + + N −

Пиридин (scheme 21)

N N ⟹ + − − + N N + − ⟹ + − − + N N + −

Пиримидин (scheme 22)

N N ⟹ + − − + N + N − ⟹ + − − + N + N −

Пиридазин (scheme 23)

Пиразин (scheme 24)

1,3,5-Триазин (scheme 25)

Хинолин (scheme 26)

Изохинолин (scheme 27)

Индол (scheme 28)

Пурин (scheme 29)

X = O, S, NH

Фуран, тиофен, пиррол (scheme 30)

X = O, S, NH

Оксазол, тиазол, имидазол (scheme 31)

Пиразол (scheme 32)

N N N H N N N H + + + − − − N N N H + + + − − − −

1,2,4-Триазол (scheme 33)

N N N H N N N H + + + − − − N N N H + + + − − − −

1,2,3-Триазол (scheme 34)

CH − − CH + + + − − −

Циклопентадиенил-анион (scheme 35)

R C O O − R C O O + + + + − − − − −

Карбоксилат-анион (scheme 36)

Нитросоединения (scheme 37)

Сульфонат-анион (scheme 38)

X = O, S

Амиды и тиоамиды органических кислот (scheme 39)

X = O, S

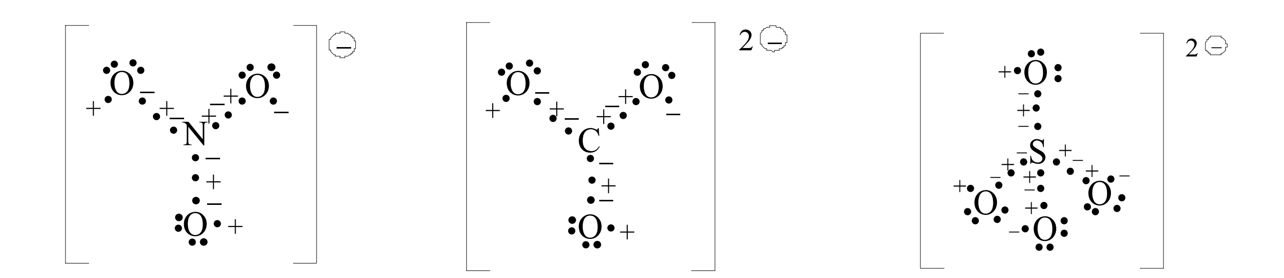
Мочевина, тиомочевина (scheme 40)

Катион гуанидиния (scheme 41)

Натриймалоновый эфир (scheme 42)

Натрийацетоуксусный эфир (scheme 43)

Алильный катион (scheme 44)



Нитрат-анион (scheme 45)   Карбонат-анион (scheme 46)   Сульфат-анион (scheme 47)

Озон (scheme 48)

Кислород, молекула парамагнитна (scheme 49)

NO

Монооксид азота, молекула парамагнитна (scheme 50)

Диоксид азота, молекула парамагнитна (scheme 51)

Нитрит-анион (scheme 52)

Графит (scheme 53)

Как видим, с помощью трёхэлектронной связи вышеприведенные структуры молекул и ионов изображаются просто и наглядно, одной структурой, которая отображает реальное распределение электронов (электронной плотности) в молекулах (ионах).

Автор сознательно не рассматривал вопрос о виде силы, которая принуждает притягиваться электроны с противоположно ориентированными спинами, так как это предмет отдельного рассмотрения. Тем более исходя из известного постулата (притягивание двух электронов с противоположно ориентированными спинами) вытекает само понятие локализированной химической связи. При объяснении ароматической связи в молекуле бензола необычным есть взаимодействие центральных электронов на очень больших расстояниях (2.420 Å). Но учитывая то, что электроны могут проявлять волновой характер и смещаться к центру бензольного цикла под действием соседних центральных электронов данное взаимодействие выглядит очень достоверным.

Посредственным подтверждением возможности взаимодействия электронов через цикл в бензоле может быть тот факт, что расстояние между слоями в графите составляет 3.35 Å (длина С-С связи внутри графитового слоя составляет 1.42 Å) [14]. Это обуславливает слабую связь между слоями, и как следствие, возможность слоев смещаться один относительно другого. Поскольку в бензоле расстояние между центральными электронами меньше и равняется 2.420 Å (при взаимодействии через цикл), то следует ожидать, что и взаимодействие будет большим.

Понятно, что при увеличении цикла расстояние между центральными электронами (как соседними, так и через цикл) будут возрастать, и поэтому энергия взаимодействия через цикл будет уменьшатся, и при определенном расстоянии выигрыш от ароматичности системы будет меньшим, нежели энергетические затраты на образование плоского равностороннего многоугольника (как в случае циклодекапентаена). Поэтому, существование больших ароматических моноциклов

будет зависеть от соотношения этих двух величин.

С помощью уравнений $E = a + b/L + c/L^2$ и Кратность $= a + b/L + c/L^2$ можно анализировать разные типы химических связей, вычислять их кратность и энергию на основании экспериментальных данных о длине связей.

Ниже в таблицах 3 и 4 приводятся коэффициенты (a, b, c) для данных уравнений наиболее распространенных связей в органической химии (C-C, C-O, C-N, C-S, N-N, N-O, O-O). Коэффициенты вычислялись аналогично как и для C-C связи. Используя их можно вычислять кратность связей и их энергию (константы энергий связей) в большинстве органических молекул, как ароматических, так и неароматических. Это дает возможность вычислять энергию делокализации ароматических соединений.

Можно также вычислить выигрыш энергии реальных молекул по сравнению с их классическими структурами. Для этого необходимо от суммы энергий связей реальной молекулы (энергию связей вычисляем по уравнению $E = a + b/L + c/L^2$) отнять сумму энергий связей классической структуры. Продемонстрируем сказанное на примере молекулы мочевины (N-H связи не учитываем):

Классическая структура

$H_2N-C(=O)-NH_2$

Реальная структура

$L_{C\text{-}N} = 1.33$ Å, $L_{C\text{-}O} = 1.27$ Å (14)

Кратность C−N = 1	Кратность C−N (L=1.33 Å) = 1.686
Кратность C−O = 2	Кратность C−O (L=1.27 Å) = 1.486
E_{C-N} = 291.834 КДж/моль [7, с.116]	E_{C-N} (L = 1.33 Å) = 523.790 КДж/моль
E_{C-O} = 728.538 КДж/моль (для R_2C=O) [7, с.116]	E_{C-O} (L = 1.27 Å) = 496.940 КДж/моль
$E_1 = E_{C-O} + 2E_{C-N}$ = 1312.206 КДж/моль	$E_2 = E_{C-O} + 2E_{C-N}$ = 1544.520 КДж/моль

$\Delta E = E_2 - E_1$ = 1544.520 КДж/моль - 1312.206 КДж/моль = 232.314 КДж/моль

Значит, энергия выигрышу реальной молекулы мочевины (с трёхэлектронными связями) по сравнению с классической структурой составляет 232.314 КДж/моль (55.487 ККал/моль). Аналогично можно сделать расчеты и для других молекул.

Данный пример иллюстрирует почему вообще возникают трёхэлектронные связи: оказывается, что структуры с трёхэлектронными связями "беднее" по энергии и поэтому образование трёхэлектронных связей есть энергетически более выгодным. Энергетической целесообразностью также можно объяснить изменение величины кратности трёхэлектронных связей от 1.5, которая происходит или за счет взаимодействия трёхэлектронных связей между собой (например, в молекуле бензола), или за счет взаимодействия трёхэлектронных связей с неспаренными электронами размещенными на атомах, которые образуют связь (молекула мочевины). Возможны случаи, когда кратность связей меняют два вышеуказанных эффекта одновременно.

Следует также отметить, что правило октета в структурах с трёхэлектронными связями исполняется. Так, в молекуле мочевины, электроны трёхэлектронной связи частично взаимодействуют с неспаренными электронами размещенными на атомах кислорода и азота. В результате электроны трёхэлектронной связи не в полной мере

принадлежат атому углерода и поэтому октет атома углерода составляет 8, а не 9 (также надо помнить, что электроотрицательность атомов кислорода (3.5) и азота (3) больше за электроотрицательность атома углерода (2.5)).

В общем случае правило октета определяет состояние трёхэлектронной связи, то есть распределение электронов, энергию их взаимодействия между собой и с другими неспаренными электронами, принадлежность электронов трёхэлектронной связи (и в какой мере) тому или иному атому.

И наконец, как итог, приводим значения коэффициентов a, b, c в таблицах 3 и 4 для уравнений Кратность = f(L) и E = f(L).

Таблица 3.

Коэффициенты уравнения Кратность = a + b/L + c/L² для некоторых типов связей.

Тип связи	a	b	c
C-C	-0.06040343	-5.67787529	11.28562201
C-O	26.03252883	-72.46498138	52.43899244
C-N	0.63817306	-7.56455294	11.91384503
C-S	55.33256579	-198.81807222	181.87538814
N-N	0.96407492	-6.68791795	9.79339013
N-O	46.00756377	-123.75637485	84.79763896
O-O	23.89786759	-66.85172754	48.79304255
C-P	28.76548555	-109.46128312	107.52805439
Кратность - кратность связи, L — длина связи в Å.			

Таблица 4. Коэффициенты уравнения $E = a + b/L + c/L^2$ для некоторых типов связей.

Тип связи	a	b	c
C-C	-2221.34518418	5065.62912191	-1699.18638789
C-O	11420.81052442	-31359.17576343	22207.04265404
C-N	-2332.69568587	4450.61712191	-866.48412671
C-S	-27772.64385690	90244.55278987	-71414.57485742
N-N	7067.14065437	-20274.81508318	14878.53765631
N-O	-6564.31416262	15895.54907490	-8769.11638979
O-O	10590.40848780	-29935.02909385	21430.93279023
E – энергия связи в КДж/моль, L — длина связи в Å.			

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТРЁХЭЛЕКТРОННОЙ СВЯЗИ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЕЁ СУЩЕСТВОВАНИЯ.

3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Трёхэлектронная связь в бензоле классическая, “прямая”, вдоль оси связи, а не в виде “банановой связи” [1]. Из-за реального взаимодействия через цикл связь должна немного отклоняться от оси, возможно, на 0.1 Å – 0.2 Å, как-бы немного смещаться в центр цикла. Это смещение по сравнению с “банановой связью” незначительно.

Давайте рассмотрим фотографии молекулы пентацена [15] (photo 1):

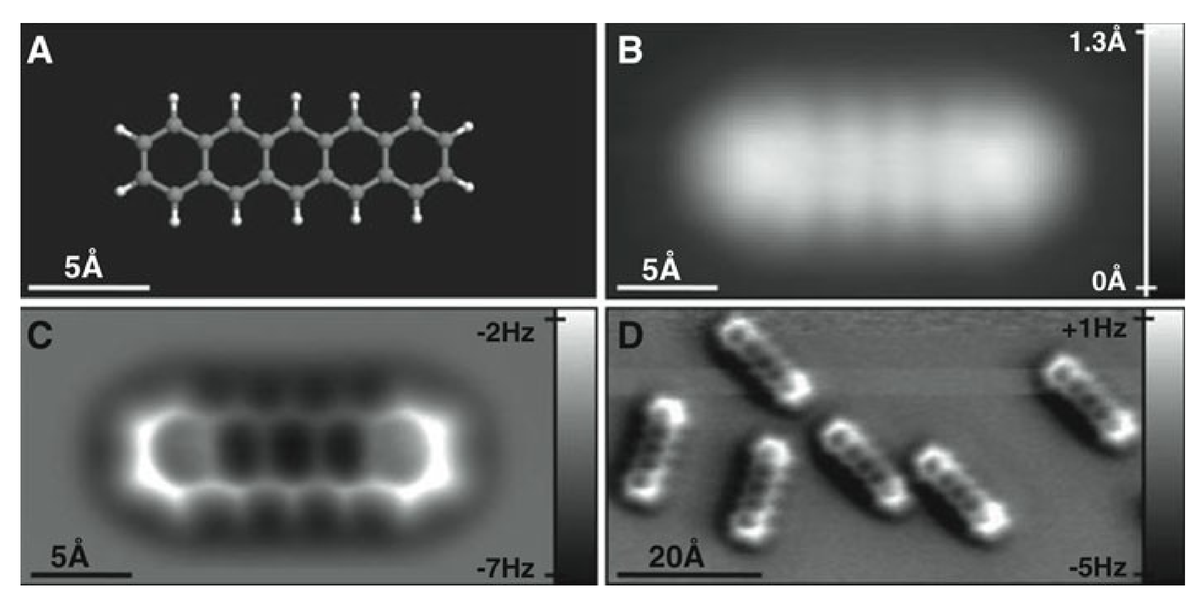


Photo 1

С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) можно получать такие фотографии молекул и собственно изучать отдельные молекулы и их связи, что нам и необходимо для определения наличия трёхэлектронной связи.

Наиболее показательна молекула пентацена, смотри photo 2:

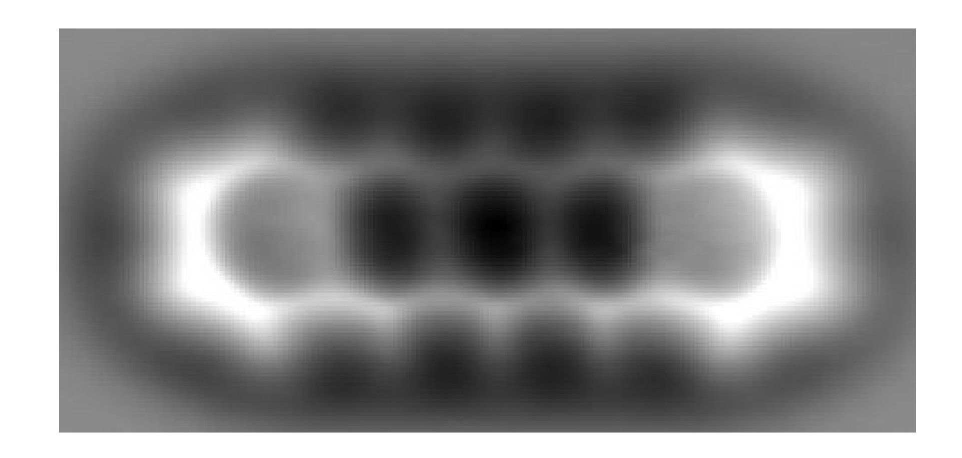


Photo 2

где четко показано смещение химической связи (точнее, связевого пути) к центру крайних циклов, что и должно наблюдаться согласно теории трёхэлектронной связи (ТТС) и взаимодействию через цикл.

Формулы нафталина и антрацена представлены на стр. 19 [1] по ТТС. Молекула пентацена будет иметь аналогичную структуру в соответствии с теорией трёхэлектронной связи.

Во внутренних циклах пентацена смещения химической связи не обнаруживается на фотографии, что и логично, учитывая взаимодействие центральных электронов трёхэлектронной связи внутренних циклов, так как соседние центральные электроны действуют в противоположные стороны, поэтому и смещение в центр циклов минимально или отсутствует.

Распределение интенсивности химической связи в пентацене видимое на фотографии логически объясняется сложением электронной плотности или более грубо сложением количества электронов участвующих в химической связи. Возле атома углерода электронная плотность не меньше, нежели в центре химической связи, поэтому и нет выпячивания центра химической связи к центру цикла (и это несмотря

на наличие трёхэлектронной связи), что вполне объяснимо учитывая две трёхэлектронные связи возле атома углерода, а значит и два ближних электрона, которые имеют противоположные спины и будут взаимодействовать между собой.

В антиароматических системах мы также не увидим на аналогичных фотографиях выпячивания центра химической связи из цикла. Картина должна быть аналогична как в пентацене, но со смещением химической связи “из цикла”.

Если рассматривать следующие молекулы (photo 3)

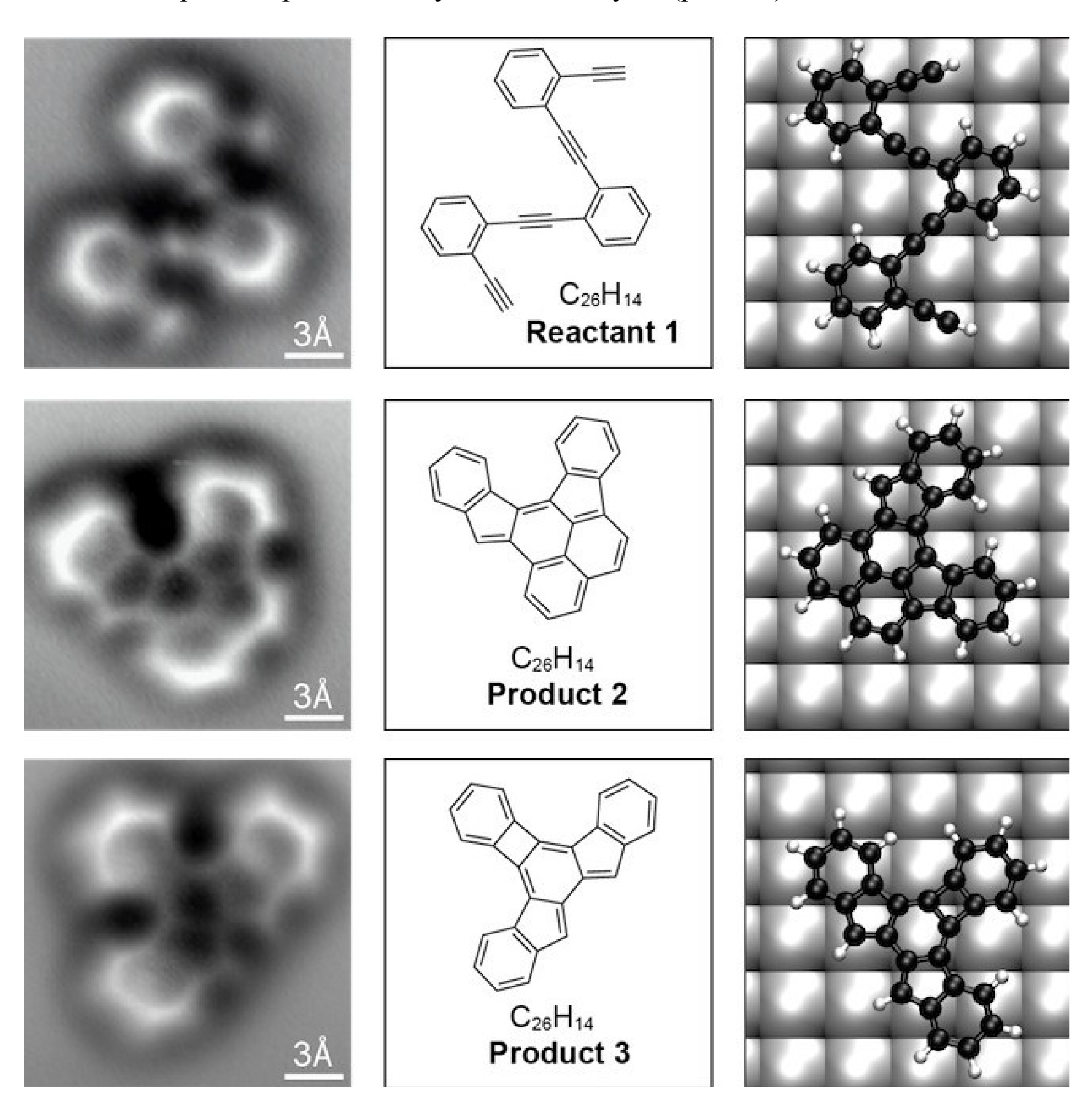


Photo 3

то можно сделать выводы [16]:

Смотри фотографию Reactant 1 - явно видно как акцепторная тройная связь оттягивает электронную плотность из бензольного цикла, и за счет этого химические связи соответствующего атома углерода не будут (или в намного меньшей мере будут) втягиваться в центр цикла бензола и если так можно сказать “не будут искривляться и напрягаться”, что мы и видим на фото.

Смотри фотографию Product 2 - тут отчетливо видно два бензольных ядра и один нафталиновый, и ситуация вновь повторяется: где возможно смещения химической связи (трёхэлектронных связей) в центр циклов это происходит и хорошо видно на фотографии. Где же за счет сопряжения с двойными связями происходит взаимодействие (откачка) электронной плотности мы снова не видим смещения химической связи в центр цикла. Поэтому, отчетливо видно смещение химических связей внешних сторон бензола и нафталина и не наблюдается этот эффект для внутренних сторон.

Смотри фотографию Product 3 - тут все аналогично как в Product 2, просто имеем три бензольных ядра и отчетливо видно смещение химических связей внешних сторон бензольных ядер и не наблюдается этот эффект для внутренних сторон участвующих в сопряжении.

Анализ фотографий атомно-силовой микроскопии (АСМ) высокого разрешения в пентацене и других ароматических системах показывает, что как и было предсказано, ароматическая трёхэлектронная связь отклоняется к центру ароматических ядер, что однозначно подтверждает существование трёхэлектронной связи в бензоле, пентацене и других ароматических системах. А также подтверждает её существование в

карбоксилат-анионах и других подобных ионах и молекулах.

Фотографию АСМ бензола можно хорошо представить уже на основании фотографии пентацена, и если она существует или будет получена при соответствующем разрешении, то это будет еще одним подтверждением реального существования трёхэлектронной связи.

Нет сомнения, что фотографии АСМ циклобутадиена (плоского) и циклооктатетраена (плоского) или других антиароматических плоских систем, если таковые будут получены при соответствующем разрешении, будут еще одним подтверждением взаимодействия через цикл в ароматических и антиароматических системах. Важно отметить, что отклонение химической связи в антиароматике будет “из цикла” аналогично пентацену, но в другую сторону.

Но с антиароматикой есть один нюанс: антиароматическая система (система ядер) должна быть плоской для того, чтобы было взаимодействие через цикл [1, стр. 5 – 6]. Если же система не будет плоской (планарной), тогда в циклооктатетраене будет переход в ванну (четыре двойные связи), в циклобутадиене будет переход в бирадикал (двойная связь и два неспаренных электрона, система ядер должна быть не плоской и не квадратом). Тогда фотография АСМ и покажет соответствующую структуру, то есть двойные связи в циклооктатетраене и в циклобутадиене двойная связь плюс неспаренные электроны.

Поэтому, для получения фотографии АСМ антиароматических циклобутадиена и циклооктатетраена необходимо на специальной матрице закрепить их атомы для придания системе идеальной планарности и только после этого сделать фотографию АСМ соответствующего разрешения, если это возможно, которая нет сомнения,

подтвердит взаимодействие трёхэлектронных связей через цикл.

Теперь вопрос о том, как с точки зрения квантовой теории объяснить существование трёхэлектронной связи в бензоле и других молекулах и ионах. Само собой разумеется, что ни о каком размещении трёх электронов на одной АО или МО орбитали не может быть и речи. Поэтому, необходимо допустить реальное существование трёхэлектронной связи в молекулах как аксиому. И тогда, трёхэлектронную связь в бензоле фактически можно считать полу-виртуальной частицей. Реальная частица, например электрон, существует неограниченно долго в реальном мире. Виртуальные частицы существуют время недостаточное для экспериментального фиксирования (сильное взаимодействия в ядрах атомов). Поэтому трёхэлектронную связь, которая существует реально неограниченно долго, но только в молекулах и ионах, назовем полу-виртуальной частицей.

Трёхэлектронная связь как полу-виртуальная частица имеет вполне определенные характеристики:

масса равняется трем массам электронов,

заряд равняется трем зарядам электрона,

и спин полуцелый (плюс, минус 1/2),

и еще реальная пространственная протяженность.

То есть, наша полу-виртуальная частица (трёхэлектронная связь) является типичным фермионом. Фермионы - это частицы с полуцелым спином, которые подчиняются статистике Ферми-Дирака, и с соответствующими последствиями как запрет Паули и т.п. Электрон является типичным фермионом и поэтому в атомах и молекулах принято (рассчитано) такое распределение по АО и МО.

Отсюда следует, что трёхэлектронная связь в бензоле это реальный фермион в бензоле и поэтому квантовые расчеты можно распространить на молекулу бензола (и другие системы) используя в расчетах не электрон, а соответствующий фермион (то есть, трёхэлектронную связь как частицу). Далее все как обычно: запрет Паули, распределение по МО, связывающие и разрыхляющие МО и т.п.

Тогда в химии будут три фундаментальных взаимодействия (между фермионами):

электрон - электрон;

электрон - фермион-трёхэлектронная связь;

фермион-трёхэлектронная связь - фермион-трёхэлектронная связь,

расчет которых в идеале приведет к расчету любых систем.

Следуя из вышесказанного, взаимодействие двух трёхэлектронных связей в бензоле (точнее трех пар) через цикл это типичное взаимодействие двух фермионов в молекуле на расстоянии в 2.4 Å аналогичное взаимодействию двух электронов при образовании химической связи. Кстати, двухэлектронные связи, четырёхэлектронные связи и шестиэлектронные связи также можно рассматривать как типичные бозоны, которые подчиняются статистике Бозе-Ейнштейна.

3.2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Рисование диаграмм [1, стр. 4 – 5], которые указывают как притягиваются электроны (при объяснении взаимодействия через цикл и т.п.), это попытка методами классической химии объяснить квантовохимическое взаимодействие электронов между собой. Так как ясно, что электроны между собой не притягиваются (гравитационным взаимодействием пренебрегаем) а даже наоборот. Если бы они

притягивались, то должна бы быть сила и соответствующее уравнение этой силы.

А в природе существуют только четыре фундаментальных взаимодействия:

1. Гравитационное.
2. Электромагнитное.
3. Сильное.
4. Слабое.

Если пренебречь гравитационным взаимодействием, то в молекуле (точнее между электронами и ядрами) действует только электромагнитное взаимодействие и если говорить более грубо, то кулоновское притяжение и отталкивание.

Квантовая механика определяет, что такое химическая связь. Без квантовой механики сделать это невозможно. Классическими концепциями объяснить, что такое химическая связь, невозможно (и это несмотря на существование четырех фундаментальных взаимодействий). Очевидно, что при образовании химической связи важны квантовые эффекты. То есть, для образования химической связи недостаточно иметь два определенных атома с неспаренными электронами и четыре фундаментальных взаимодействия, но еще нужно, чтобы эти два атома находились на определенном расстоянии, где квантовые эффекты "помогают" образовать химическую связь. Без квантовых эффектов, этих базовых условий (атомов и фундаментальных взаимодействий) недостаточно для образования химической связи.

Очевидно, что при образовании химических связей важны не только свойства атомов и фундаментальные взаимодействия, но и структура пространства-времени на расстояниях в несколько ангстрем (масштаб химических связей). Квантовые эффекты пространства-времени начинают влиять на взаимодействие атомов (дом начинает влиять на взаимодействие между жильцами), без них невозможно объяснить образование химической связи.

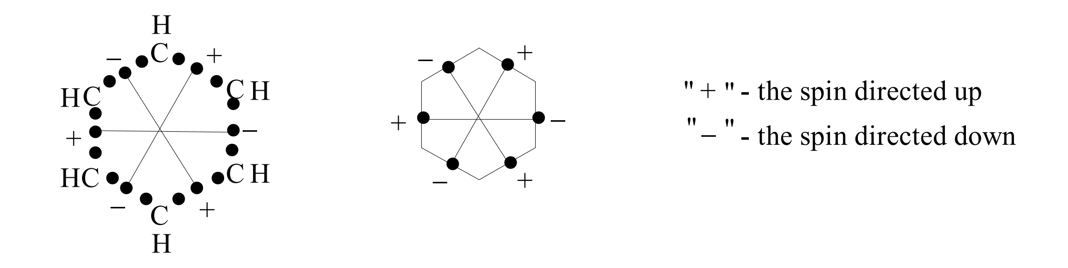
4. ДОПОЛНЕНИЕ К ТЕОРЕТИЧЕСКОМУ ОБОСНОВАНИЮ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТРЁХЭЛЕКТРОННОЙ СВЯЗИ.

4.1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Рассмотрим и попытаемся объяснить схему взаимодействия химических связей в молекуле бензола [1, стр. 2-5, 10-11]. Взаимодействие двух трёхэлектронных связей в молекуле бензола на расстоянии 2.42 Å (на противоположных сторонах) можно объяснить если рассматривать эти две трёхэлектронные связи как две частицы (два фермиона) в запутанном квантовом состоянии. То есть, эти два фермиона находятся в запутанном квантовом состоянии. Квантовая запутанность - квантовомеханическое явление, при котором квантовые состояния двух или большего числа фермионов или бозонов оказываются взаимосвязанными [17-21]. И что удивительно, такая взаимосвязь сохраняется практически при любом расстоянии между частицами (когда любые известные взаимодействия не действуют). Необходимо понимать, что запутанная квантовая система представляет собой фактически “неделимый” объект, новою частицу, которая имеет определенные свойства (а частицы с которых она состоит должны соответствовать некоторым критериям). И что особенно важно, что при измерении спина (в общем случае некоторых свойств) первой частицы мы автоматически однозначно будем знать спин (свойства) второй частицы (допустим получим спин положительный, тогда спин второй частицы всегда окажется отрицательным, и наоборот). Две частицы в запутанном состоянии оказываются связанными “невидимой нитью”, то есть, фактически они образуют новый “неделимый” объект, новую частицу. И это экспериментальный факт.

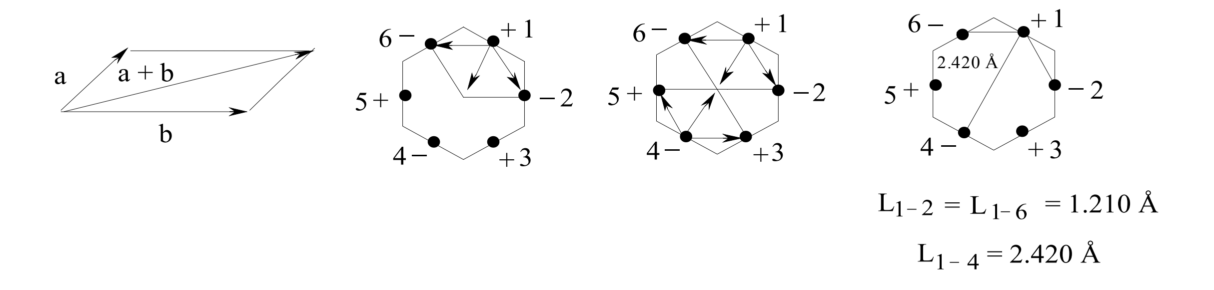
В случае молекулы бензола [1, стр. 2-11], если рассматривать взаимодействие

всех шести трёхэлектронных связей как запутанное квантовое состояние из шести фермионов (трёхэлектронных связей), то тогда определение спина одного из фермионов автоматически означает знание о всех спинах остальных пяти фермионов, а в более детальном рассмотрении это значит знание о спинах всех 18 электронов бензола, которые образуют все шесть С-С связей. В принципе, исходя из этого, молекулу бензола можно использовать для изучения запутанного квантового состояния электронов (фермионов) (scheme 54).



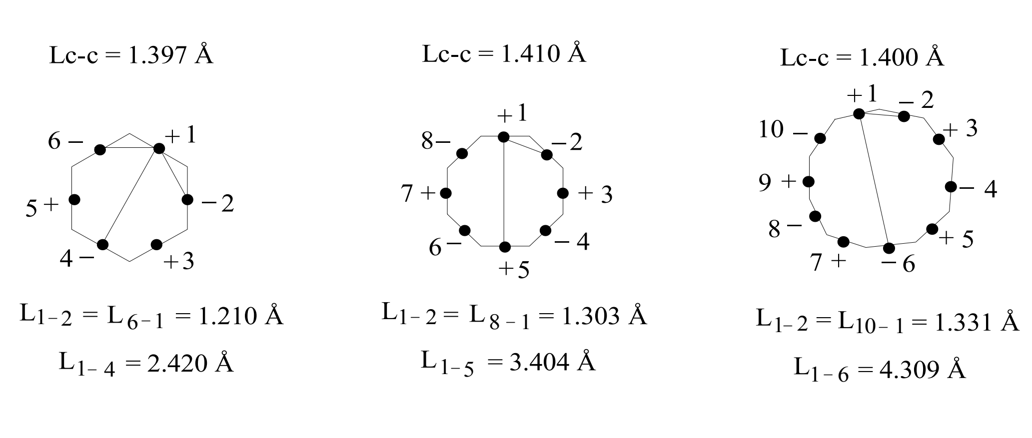
Scheme 54

Понять, что взаимодействие трёхэлектронных связей в молекуле бензола на расстоянии 2.42 Å будет значительным можно исходя из того факта, что длина связи в молекуле йода (I-I) составляет порядка 2.66 Å. То есть, разумно предположить, что трёхэлектронные связи (или центральные электроны) на расстояниях между ними в 2.42 Å будут взаимодействовать энергетически значительно (scheme 55).



Scheme 55

Кроме этого, в общем случае, длина химических связей находится в приблизительном диапазоне 0.74 Å — 3.5 Å. Величина в 3.5 Å в принципе ограничивает существование больших моноциклических ароматических систем типа циклодекапентаена (scheme 56).



Scheme 56

Так как, расстояние между противоположными связями равно 4.31 Å, то есть существенного взаимодействия между трёхэлектронными связями (или электронами, находящимися на противоположных сторонах цикла) а значит и стабилизации цикла не будет, поскольку расстояние больше 3.5 Å, то есть больше длины “самой длинной химической связи”. А без этой энергии взаимодействия невозможно будет стабилизировать большую моноциклическую ароматическую систему в которой напряжение цикла существенно возрастет.

В других системах типа нафталина, антрацена, тетрацена, пентацена и т. п. в которых наиболее длинное взаимодействие между двумя трёхэлектронными связями разных циклов (длина больше 3.5 Å) будет также несущественным с точки зрения образование химической связи [1, стр. 19-20, 22, 23] (смотри schemes 57, 58, 59).

Нафталин (scheme 57)

Антрацен (scheme 58)

Фенантрен (scheme 59)

Трёхэлектронные связи существовать в таких системах будут (стабилизация систем за счет остова шестичленных циклов), но существенного взаимодействия на больших расстояниях между конкретными связями не будет (в энергетическом смысле). Но это не значит, что эти трёхэлектронные связи между собой не будут никак взаимодействовать. Наоборот, обязательно будут, и это взаимодействие будет приводить к образованию запутанного квантового состояния, которое фактически и будет определять какой спин у которого электрона (или трёхэлектронной связи) должен быть. Более того, в общем случае, и в двухэлектронной химической связи электроны также можно рассматривать как находящиеся в запутанном квантовом состоянии, которое фактически и определяет их спины.

То, что электроны при образовании химической связи находятся в запутанном квантовом состоянии очень важно для химии и квантово-механических расчетов связей. Например, при расчете двухэлектронной химической связи в молекуле водорода, уже не нужно будет рассматривать движение двух электронов в общем случае, то есть независимое и фактически любое друг относительно друга.

А мы точно будем знать, что в запутанном квантовом состоянии эти два электрона можно рассматривать фактически связанными “невидимой нитью” с определенной длиной, то есть два электрона связаны и образуют новую “неделимую” частицу. То есть, движение двух электронов в поле ядер можно будет описать движением точки находящейся на середине “невидимой нити” (или в центре новой частицы, или в центре масс и т. п.), что должно существенно упростить квантово-механические расчеты.

Длина “невидимой нити” определенно будет существенно меньше суммы ковалентных радиусов атомов водорода, и именно эта длина будет определять кулоновское отталкивание между двумя электронами. Длина “невидимой нити” между электронами в различных химических связях не должна сильно отличатся, и возможно она будет постоянной для всех без исключения химических связей (имеются ввиду двухэлектронные связи), возможно это будет еще одна константа.

Трёхэлектронную связь можно также рассматривать как запутанное квантовое состояние в котором находятся три электрона. Тогда длина “невидимой нити” между электронами будет отличной от таковой для двухэлектронной связи. Также можно ожидать, что для всех без исключения трёхэлектронных связей расстояние между электронами будут одинаковыми, то есть константами.

Все типы химических связей (двухэлектронные, трёхэлектронные, четырехэлектронные, пятиэлектронные, шестиэлектронные и т. д.) можно рассматривать как запутанное квантовое состояние в котором находятся электроны участвующие в образовании химической связи. И что интересно, все запутанные частицы ведут себя так, как им положено по квантовой теории, то есть их характеристики остаются неопределенными до момента измерения. С этой точки зрения (с квантово-механической) становится понятной причина неудач расчета химических связей "на кончике пера" с попытками вычислить скорость и энергию электронов и другие характеристики. Но эти характеристики электронов химической связи (химическая связь - квантовая запутанная система в которой находятся электроны связи) не могут быть определены в принципе, потому что так устроен квантовый мир. Логично, что то, что не возможно определить, невозможно в принципе и посчитать, что и подтверждает история квантово-химических расчетов. То есть, все попытки вычислить характеристики электронов химической связи (скорость, энергия и т. п.) были обречены на неудачу изначально. Поэтому, более верным на наш взгляд рассматривать химическую связь как некоторую новою "неделимую" частицу, с вполне определенными характеристиками и пространственной протяженностью, которую мы назвали "полу-виртуальной частицей" [2, стр. 5-8]. В конкретном химическом веществе химическая связь действительно неделимая. Кроме этого, такая полу-виртуальная частица для трёхэлектронной связи и других связей с непарным количеством электронов и суммарным полу-целым спином является фермионом. А полу-виртуальная частица для двухэлектронных связей и других связей с парным количеством электронов и суммарным целым или нулевым спином будет бозоном.

Характеристики же полу-виртуальной частицы (как целого) мы уже сможем рассчитать. Именно эти характеристики полу-виртуальной частицы такие как энергия, пространственная протяженность, длина и т. д. очень важны для химии.

Расчеты молекулы водорода фактически сведутся к решению движения одной точки в поле двух протонов, что аналогично решению задачи для молекулярного иона водорода H_2+ [22-28]. И можно ожидать, что наконец двухэлектронная химическая связь будет рассчитана “на кончике пера”. Кроме этого запутанное квантовое состояние наглядно демонстрирует, что химическая связь реально существует, и что это не абстракция и не удобное понятие используемое для описания и объяснения. Два электрона действительно образуют химическую связь (которая является новой частицей), и они действительно “знают спин друг друга” и находятся в запутанном квантовом состоянии. Это значит, что эти два электрона образующие химическую связь, связанные между собой “невидимой нитью” и сами имеют вполне определенные характеристики. Но связь (или нить) эта реальна, но не в энергетическом понимании (энергия такой связи если и существует и не равна нулю то величина ее не сравнима с энергиями химических связей).

Теперь, попытаемся объяснить как вообще возможно взаимодействие электронов или других частиц находящихся в запутанном квантовом состоянии, что предполагает наличие между ними любого расстояния, например 1 м, или 1000 км, это не существенно, расстояние может быть сколь угодно большим. И это расстояние никак не влияет на запутанную квантовую систему, частицы которой чудесным образом знают характеристики друг друга. Для этого нам придется смоделировать нашу Вселенную. Итак, представим себе нашу бесконечную Вселенную как конечный

(для удобства описания) объект, например как обыкновенный куб. Теперь представим этот куб пустым от материи, пространства-времени и вообще любых полей и иных характеристик, там нет никакой материи, и в принципе ничего. Теперь “внесем” в куб электрон, и сразу во Вселенной появится пространство-время, масса, разнообразные поля (гравитационное, электромагнитное и т. п.), энергетические и другие характеристики. После того, как во Вселенной появился электрон она ожила, и в принципе родилась. А теперь уточним, что электрон не просто находится во Вселенной и имеет конкретные координаты и точечный размер, а его поля (электромагнитное, гравитационное и другие существующие и неведомые) занимают и наполняют всю Вселенную, весь пространственно-временной континуум, всю нашу бесконечную Вселенную. Теперь поэтапно будем вносить в наш куб (в нашу Вселенную) все элементарные частицы, которые существуют во Вселенной. И есть одно условие которое должно исполнятся: каждая элементарная частица занимает целиком и полностью всю Вселенную своими полями, энергетическими и иными характеристиками, то есть каждая частица полностью заполняет (в прямом смысле) всю бесконечную Вселенную, но при этом она имеет определенные координаты (наиболее вероятное место обнаружения элементарной частицы).

При таком описании наша Вселенная бесконечная во всех смыслах (пространственном, энергетическом, временном и других) будет представлять собой такую гигантскую интерференцию всех без исключения элементарных частиц, такая себе модель “Интерферирующей Вселенной”. А теперь главное: поскольку каждая элементарная частица занимает (заполняет) всю Вселенную (и при этом находится в конкретном месте с определенными координатами (наиболее вероятностное ее

определение в данной точке, или более строго в данной области пространства)), то нет ничего необычного в том, что при образовании запутанного квантового состояния каждая элементарная частица “знает” характеристики своего партнера по квантовом состоянии. Элементарные частицы все “знают” обо всех других элементарных частицах, так как заполняют одну Вселенную (это их общий дом). Они (элементарные частицы) постоянно взаимодействуют друг с другом, интерферируют, но в зависимости от своих характеристик и характеристик партнеров (координаты, массы, энергии, поля, расстояний между максимумами плотностей обнаружения, волновыми характеристиками и т. п.) образуют устойчивые связи (самые разнообразные и не только энергетические) только с определенными частицами-партнерами.

4.2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что наша Вселенная, точнее наш мир, есть интерференционная картина всех без исключения элементарных частиц существующих во Вселенной. Теперь становится интуитивно понятным корпускулярно-волновой дуализм частиц, вероятностная трактовка квантово-механических явлений и другие квантовые эффекты микромира. Например, почему есть ненулевая вероятность обнаружения электрона, который вращается в конкретном атоме водорода (который находится в конкретной лаборатории), например на Луне. А он и есть, и на Луне, и на Солнце, и вообще в любой точке пространства нашей Вселенной, он реально наполняет (занимает) собой всю Вселенную. Только присутствие его в конкретной области, “плотность присутствия” если можно так выразиться (вероятность его обнаружения), в различных точках пространства различна.

В интерферирующей Вселенной все элементарные частицы “знают все” обо всех других элементарных частицах (так как находятся в одной Вселенной), но не все всем подходят для образования различных связей (в энергетическом и других смыслах). Поэтому взаимодействуют только те частицы, которые имеют вполне определенный набор характеристик друг для друга и для конкретных типов взаимодействий. Как следствие таких взаимодействий образуется наш мир.

5. КРАТКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ.

Ничто не запрещает дать определение кратности связи: кратность связи – это энергия связи, выраженная в безразмерных единицах.

5.1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Найдем зависимости Кратность = f(L) и E = f(L) используя функцию $y = a + b/x + c/x^2$ для C-O связей, где кратность – кратность связи, L – длина связи в Å, E – энергия связи в КДж/моль.

Для длин связей возьмем данные:

$H_3C{-}OH$	$L_{c\text{-}o} = 1.434$ Å	(29)	Кратность = 1
$H_2C{=}O$	$L_{c\text{-}o} = 1.206$ Å	(29)	Кратность = 2
$C{\equiv}O$	$L_{c\text{-}o} = 1.12823$ Å	(30)	Кратность = 3

$$Y = \frac{(y - y_1)}{(1/x - 1/x_1)}$$

$y = a + b/x + c/x^2$ $\quad X = 1/x$

$b_1 = b + c/x_1$ $\quad Y = b_1 + cX$

$$c = \frac{\left(\sum(1/x \cdot Y) - \left(\sum(1/x) \cdot \sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right) - \left(\sum(1/x)\right)^2/n\right)}$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum(1/x)\right)/n$$

n – число заданных значений Y.

Найдем a из уравнения: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$, при $n = 3$

Таблица 5. Вычисление коэффициентов зависимости Кратность = f(L) для C-O связи.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (multiplicity)
					1.43400	1
	0.82918740	0.68755174	7.58510526	6.28947368	1.20600	2
	0.88634410	0.78560586	10.58234503	9.37959905	1.12823	3
∑	1.71553149	1.47315760	18.16745029	15.66907273	3.76823	6

$1/x_1 = 0.69735007$ $x_1 = 1.43400$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1.95945472$ $\Sigma(1/x) = 2.41288156$

c = 52.43899244 b = - 72.46498138 a = 26.03252883

$$\text{Multiplicity (C-O)} = 26.03252883 - \frac{72.46498138}{L} + \frac{52.43899244}{L^2}$$

$[R-C(O)O]^{\ominus}$

Из уравнения найдем:

$HCOO^{\ominus}Na^{\oplus}$ Lc-o = 1,27 Å (31) Кратность (L=1.27 Å) = 1.486

$NH_3^{\oplus}CH_2COO^{\ominus}$ Lc-o = 1,26 Å (31) Кратность (L=1.26 Å) = 1.551

$CO_3^{2-}K_2^{2+}3H_2O$ Lc-o = 1,29 Å (32) Кратность (Lc-o = 1.29 Å) = 1.370

$CO_3^{2-}Ca^{2+}$

O=CO Lc-o = 1.162 Å (33) Кратность (Lc-o = 1.162 Å) = 2.507

Следовательно, как мы видим, как и предполагалось теорией трёхэлектронной связи, кратность C−O связи в карбоксилат-анионе равна 1.5, в карбонат-анионе равна 1.37, а у углекислого газа равна 2.5.

В мочевине кратность связей C-O равна примерно 1.5, а C-N примерно 1.7 (как показано ниже).

$$H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \qquad Lc\text{-}o = 1.27\ Å \quad (34)$$

Кратность (Lc-o = 1.27 Å) = 1.486 ≈ 1.5 Кратность C−N = 1.686

Теперь найдем зависимость E = f (L) для связи C−O.

Для энергий связей возьмем данные:

C−O	Lc-o = 1.434 Å	Ec-o = 351.708 КДж/моль	(35)
C=O (для $H_2C=O$)	Lc-o = 1.206 Å	Ec-o = 686.668 КДж/моль	(35)
C≡O	Lc-o = 1.12823 Å	Ec-o = 1071.773 КДж/моль	(30)

Таблица 6. Вычисление коэффициентов зависимости E = f (L) для связи C−O.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, kj/mole)
					1.43400	351.708
	0.82918740	0.68755174	2540.70685895	2106.72210526	1.20600	686.668
	0.88634410	0.78560586	3809.98813722	3376.96049318	1.12823	1071.773
∑	1.71553149	1.47315760	6350.69499617	5483.68259844	3.76823	2110.149

$1/x_1 = 0.69735007$ $x_1 = 1.43400$ $y_1 = 351.708$

$\Sigma(1/x^2) = 1.95945472$ $\Sigma(1/x) = 2.41288156$

c = 22207.04265404 b = - 31359.17576343 a = 11420.81052442

$$Ec\text{-}o = 11420.81052442 - \frac{31359.17576343}{L} + \frac{22207.04265404}{L^2}$$

Найдем из уравнения:

E (L = 1.434 Å) = 351.708 КДж/моль

E (L = 1.206 Å) = 686.668 КДж/моль

E (L = 1.12823 Å) = 1072.542 КДж/моль

O=CO Lc-o = 1.16213 Å (36)

E (L = 1.16213 Å) = 879.596 КДж/моль = 210.088 ККал/моль

O=CO Lc-o = 1.162 Å E (среднее) = 192 ККал/моль D = 127 ККал/моль (37)

E (L = 1.162 Å) = 880.257 КДж/моль = 210.246 ККал/моль

$N\overset{\oplus}{H_3}—CH_2COO^{\ominus}$ Lc-o = 1.26 Å E(L = 1.26 Å) = 520.383 КДж/моль

HCO−OH Lc-o = 1.41 Å D ~ 90 ККал/моль (33)

E (L = 1.41 Å) = 350.243 КДж/моль = 83.654 ККал/моль

H_3C−OH Lc-o = 1.434 Å D ~ 90 ККал/моль (33)

E (L = 1.434 Å) = 351.708 КДж/моль = 84.004 ККал/моль

CH_3CO−OH Lc-o = 1.43 Å D ~ 90 ККал/моль (33)

E (L = 1.430 Å) = 351.038 КДж/моль = 83.844 ККал/моль

Таким образом, мы можем видеть, что энергия связи, рассчитанная по уравнению для связи С-О, хорошо коррелирует с экспериментальными данными.

Найдем зависимости Кратность = f (L) и E = f (L) для связей C−N.

Для энергий связей возьмем данные (35):

C−N E = 291.834 КДж/моль

C=N E = 615.489 КДж/моль

C≡N (для HC≡N) E = 866.709 КДж/моль

Для длин связей возьмем данные:

CH_3-NH_2 (L_{C-N} = 1.4714 Å) (38)

HC≡N ($L_{C\equiv N}$ = 1.157 Å) (29)

C=N ($L_{C=N}$ = 1.28 Å) (39)

Найдем зависимость Кратность = f (L).

Таблица 7. Вычисление коэффициентов зависимости Кратность = f (L) для связи C-N.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (Multiplicity)
	 0.78125000 0.86430424	 0.61035156 0.74702181	 9.84008359 10.82957888	 7.68756531 9.36005089	1.4714 1.2800 1.1570	1 2 3
∑	1.64555424	1.35737337	20.66966247	17.04761620	3.9084	6

$1/x_1 = 0.67962485$ $x_1 = 1.4714$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1.81926331$ $\Sigma(1/x) = 2.32517908$

c = 11.91384503 b = - 7.56455294 a = 0.63817306

$$\text{Multiplicity (C-N)} = 0.63817306 - \frac{7.56455294}{L} + \frac{11.91384503}{L^2}$$

Найдем из уравнения:

$C(N_3)_3^{\oplus}$ $SbCl_6^{\ominus}$ $L_{C-N} = 1{,}34$ Å (32) Кратность (L = 1.34 Å) = 1.628

$C(NH_2)_3^{\oplus}$ $CO_3^{\ominus}$ $L_{C-N} = 1{,}34$ Å

$H_2N-C(=O)-NH_2$ $L_{C-N} = 1{,}33$ Å, $L_{C-O} = 1{,}27$ Å (34) Кратность (L_{C-N} = 1.33 Å) = 1.686

$H_2N-C(=S)-NH_2$ $L_{C-N} = 1{,}33$ Å, $L_{C-S} = 1{,}71$ Å (34) Кратность (L_{C-N} = 1.33 Å) = 1.686

Найдем зависимость E = f (L) для связей C-N.

Таблица 8. Вычисление коэффициентов зависимости E = f (L) для связи C-N.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, kj/mole)
					1.4714	291.834
	0.78125000	0.61035156	3184.79225580	2488.11894984	1.2800	615.489
	0.86430424	0.74702181	3112.82707944	2690.42962786	1.1570	866.709
∑	1.64555424	1.35737337	6297.61933524	5178.54857771	3.9084	1774.032

$1/x_1 = 0.67962485$ $x_1 = 1.4714$ $y_1 = 291.834$

$\Sigma(1/x^2) = 1.81926331$ $\Sigma(1/x) = 2.32517908$

c = - 866.48412671 b = 4450.61712191 a = - 2332.69568587

$$E\ (C\text{-}N) = -2332.69568587 + \frac{4450.61712191}{L} - \frac{866.48412671}{L^2}$$

E (L = 1.33 Å) = 523.790 КДж/моль

Найдем зависимости Кратность = f (L) и E = f (L) для связей C-S. Сначала найдем зависимость Кратность = f (L).

Для длин связей возьмем данные:

$H_3C{-}SH$ Кратность = 1 L = 1.818 Å (40)

$H_2C{=}S$ Кратность = 2 L = 1.6108 Å (41)

$C{\equiv}S$ Кратность = 3 L = 1.53492 Å (30)

В молекуле CS кратность равна 3, что подтверждают спектральные данные соединений CS, HCP, CP (30), (42), а именно частоты колебания и постоянные ангармоничности (ωexe), которые для C≡P и C≡S связей оказываются практически одинаковые:

CS $L_{c\text{-}s}$ = 1.53492 Å D = 169.6 ККал/моль ω_e = 1285.08 cm^{-1}

$\omega_e x_e$ = 6.46 cm^{-1}

CP $L_{c\text{-}p}$ = 1.5583 Å D = 122 ККал/моль ω_e = 1239.67 cm^{-1}

$\omega_e x_e$ = 6.86 cm^{-1}

$H{-}C{\equiv}P$ $L_{c\text{-}p}$ = 1.5421 Å ν_1 = 3216.9 cm^{-1}

$L_{c\text{-}н}$ = 1.0667 Å ν_2 = 1278.4 cm^{-1}

ν_3 = 674.7 cm^{-1}

Таблица 9. Вычисление коэффициентов зависимости Кратность = f (L) для связи C-S.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (Multiplicity)
					1.81800	1
	0.62080954	0.38540448	14.13337066	8.77413127	1.61080	2
	0.65149975	0.42445193	19.71516575	12.84442560	1.53492	3
∑	1.27230929	0.80985641	33.84853640	21.61855688	4.96372	6

$1/x_1 = 0.55005501$ $x_1 = 1.81800$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1.11241692$ $\Sigma(1/x) = 1.82236429$

$c = 181.87538814$ $b = - 198.81807222$ $a = 55.33256579$

$$\text{Multiplicity (C-S)} = 55.33256579 - \frac{198.81807222}{L} + \frac{181.87538814}{L^2}$$

Найдем из уравнения:

CS_3^{2-} $L_{C-S} = 1{,}71$ Å (32) Кратность (L_{C-S} = 1.71 Å) = 1.263

$H_2N-C(=S)-NH_2$ $L_{C-S} = 1{,}71$ Å, $L_{C-N} = 1{,}33$ Å (34)

Кратность (C-S) = 1.263 Кратность (C-N) = 1.686

S=C=S L_{C-S} = 1.5529 Å (42)

Кратность (L_{C-S} = 1.5529 Å) = 2.722

В общем, мы видим, что кислород и сера ведут себя аналогично, что вполне ожидаемо:

а) тиомочевина и тиокарбонатный анион имеют несколько пониженную кратность C-S связи (по сравнению с C-O) (1.263 против 1.486, и 1.263 против 1.370), за счет более эффективной делокализации электронов на большом атоме серы (по сравнению с атомом кислорода);

б) в сероуглероде по сравнению с диоксидом углерода кратность C-S связи несколько выше, чем кратность C-O связи (2.7 против 2.5 в диоксиде углерода), что можно объяснить сопряжением неподеленной пары электронов серы и кислорода с двойной связью и, следовательно, более большим сопряжением в случае атома серы.

Найдем зависимость E = f (L) для связей C−S.

Для энергий связей возьмем данные:

C−S L = 1.818 Å E = 259.594 КДж/моль (35)

C=S L = 1.6108 Å E = 728.538 КДж/моль (35)

C≡S L = 1.53492 Å E = 709.606 КДж/моль (30)

Таблица 10. Вычисление коэффициентов зависимости E = f (L) для связи C−S.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, kj/mole)
					1.81800	259.594
	0.62080954	0.38540448	6627.75936908	4114.57621622	1.61080	728.538
	0.65149975	0.42445193	4436.03058434	2890.07282747	1.53492	709.606
∑	1.27230929	0.80985641	11063.78995342	7004.64904369	4.96372	1697.738

$1/x_1 = 0.55005501$ $x_1 = 1.81800$ $y_1 = 259.594$

$\Sigma(1/x^2) = 1.11241692$ $\Sigma(1/x) = 1.82236429$

c = - 71414.57485742 b = 90244.55278987 a = - 27772.64385690

$$E_{c\text{-}s} = -27772.64385690 + \frac{90244.55278987}{L} - \frac{71414.57485742}{L^2}$$

Найдем из уравнения:

SC=S $L_{c\text{-}s}$ = 1.5529 Å E (L = 1.5529 Å) = 726.729 КДж/моль = 173.576 ККал/моль

$E_{c\text{-}s}$ (среднее) = ККал/моль (37)

Найдем зависимости Кратность = f (L) и E = f (L) для N−N связей.

Для энергий связей возьмем данные:

N−N E = 160.781 КДж/моль (35)

N=N E = 418.000 КДж/моль (43)

N≡N E = 945.333 КДж/моль (44)

Для длин связей возьмем данные:

$H_2N{-}NH_2$ L = 1.4530 Å (45)

HN=NH L = 1.2300 Å (46)

N≡N L = 1.0976 Å (47)

Сначала найдем зависимость Кратность = f (L).

Таблица 11.

Вычисление коэффициентов зависимости Кратность = f (L) для связи N−N.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (Multiplicity)
	 0.81300813 0.91107872	 0.66098222 0.83006443	 8.01430493 8.97474845	 6.51569507 8.17670231	1.4530 1.2300 1.0976	1 2 3
∑	1.72408685	1.49104665	16.98905339	14.69239737	3.7806	6

$1/x_1 = 0.68823125$ $x_1 = 1.4530$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1.96470890$ $\Sigma(1/x) = 2.41231809$

c = 9.79339013 b = - 6.68791795 a = 0.96407492

$$\text{Multiplicity (N-N)} = 0.96407492 - \frac{6.68791795}{L} + \frac{9.79339013}{L^2}$$

Найдем зависимость E = f (L) для связей N-N.

Таблица 12. Вычисление коэффициентов зависимости E = f (L) для связи N-N.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, kj/mole)
	 0.81300813 0.91107872	 0.66098222 0.83006443	 2061.43150049 3520.57842393	 1675.96056951 3207.52407428	1.4530 1.2300 1.0976	160.781 418.000 945.333
∑	1.72408685	1.49104665	5582.00992443	4883.48464379	3.7806	1524.114

$1/x_1 = 0.68823125$ $x_1 = 1.4530$ $y_1 = 160.781$

$\Sigma(1/x^2) = 1.96470890$ $\Sigma(1/x) = 2.41231809$

c = 14878.53765631 b = - 20274.81508318 a = 7067.14065437

$$E\ (N\text{-}N) = 7067.14065437 - \frac{20274.81508318}{L} + \frac{14878.53765631}{L^2}$$

Найдем из уравнения:

$N_2^{\oplus}$ L = 1,116 Å, Кратность = 2.835, E = 846.001 КДж/моль

экспериментально найдено E = 843.26 КДж/моль (48)

Как видим, в последнем случае мы имеет почти одинаковые значения энергии вычисленной из уравнения и полученной экспериментально.

Найдем зависимость Кратность = f (L) для связей N−O.

Для длин связей возьмем данные:

NH_2−OH	L_{N-O} = 1,453 Å	(49)	Кратность = 1
CH_3−NO_2	L_{N-O} = 1,224 Å	(38)	Кратность = 1.5
NO	L_{N-O} = 1,1507 Å	(48)	Кратность = 2.5

Таблица 13. Вычисление коэффициентов зависимости Кратность = f (L) для связи N-O.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (Multiplicity)
					1.4530	1.0
	0.81699346	0.66747832	3.88312664	3.17248908	1.2240	1.5
	0.86903624	0.75522398	8.29623106	7.20972544	1.1507	2.5
∑	1.68602970	1.42270230	12.17935770	10.38221452	3.8277	5.0

$1/x_1 = 0.68823125$ $x_1 = 1.4530$ $y_1 = 1.0$

$\Sigma(1/x^2) = 1.89636455$ $\Sigma(1/x) = 2.37426095$

c = 84.79763896 b = - 123.75637485 a = 46.00756377

$$\text{Multiplicity (N-O)} = 46.00756377 - \frac{123.75637485}{L} + \frac{84.79763896}{L^2}$$

N_2O L (N−N) = 1.1282 Å (50)

L (N−O) = 1.1843 Å

Кратность (N−O) (L = 1.1843 Å) = 1.969 ≈ 1.97

Кратность (N−N) (L = 1.1282 Å) = 2.730

NO_3^- L (N−O) = 1.243 Å (51)

Кратность (N-O) (L = 1.243 Å) = 1.328 ≈ 1.33

Найдем зависимость E = f (L) для связи N−O.

Для энергий связей возьмем данные:

N−O E = 221.900 КДж/моль (52)

N=O E = 607.086 КДж/моль (52)

NO L = 1.15070 Å E = 626.847 КДж/моль (48)

N−O L = 1.453 Å (NH_2−OH) (49)

Длина L для N=O при Кратности = 2 рассчитывается по формуле:

$$\text{Multiplicity (N-O)} = 46.00756377 - \frac{123.75637485}{L} + \frac{84.79763896}{L^2}$$

$$2 = 46.00756377 - \frac{123.75637485}{L} + \frac{84.79763896}{L^2}$$

$44.00756377\,L^2 - 123.75637485\,L + 84.79763896 = 0$

$L = 1.18208253$ Å

Значение L = 1.63007893 Å не рассматривается для длины связи, так как ясно, что при этом кратность < 1.

Таким образом, N=O Кратность = 2 L = 1.18208253 Å

N−O L = 1.453 Å E = 221.900 КДж/моль

N=O L = 1.18208253 Å E = 607.086 КДж/моль

NO L = 1.1507 Å E = 626.847 КДж/моль

Таблица 14. Вычисление коэффициентов зависимости E = f (L) для связи N–O.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, kj/mole)
					1.45300000	221.900
	0.84596462	0.71565614	2442.00695125	2065.85148606	1.18208253	607.086
	0.86903624	0.75522398	2239.68925320	1946.37112471	1.15070000	626.847
∑	1.71500086	1.47088013	4681.69620445	4012.22261077	3.78578253	1455.833

$1/x_1 = 0.68823125$ $x_1 = 1.4530$ $y_1 = 221.900$

$\Sigma(1/x^2) = 1.94454237$ $\Sigma(1/x) = 2.40323211$

c = - 8769.11638979 b = 15895.54907490 a = - 6564.31416262

$$E\ (N\text{-}O) = -6564.31416262 + \frac{15895.54907490}{L} - \frac{8769.11638979}{L^2}$$

Найдем из уравнения:

CH_3—NO_2 $L_{N-O} = 1{,}224$ Å E (L = 1.224 Å) = 569.050 КДж/моль

Найдем зависимость Кратность = f (L) для связи C−P.

H_2P-CH_3 L_{C-P} = 1.858 Å (53) Кратность = 1

$(CH_3)_3P=CH_2$ $L_{C=P}$ = 1.640 Å (54) Кратность = 2

$H-C\equiv P$ $L_{C\equiv P}$ = 1.5421 Å (42), (55) Кратность = 3

$L_{C\equiv P}$ = 1.54 Å (55)

$L_{C\equiv P}$ = 1.5421 Å (42)

Таблица 15.

Вычисление коэффициентов зависимости Кратность = f (L) для связи C−P.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (Multiplicity)
	 0.60975610 0.64846638	 0.37180250 0.42050864	 13.97761468 18.14005571	 8.52293578 11.76321621	1.8580 1.6400 1.5421	1 2 3
∑	1.25822247	0.79231114	32.11767039	20.28615199	5.0401	6

$1/x_1 = 0.53821313$ $x_1 = 1.8580$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1.08198452$ $\Sigma(1/x) = 1.79643561$

c = 107.52805439 b = - 109.46128312 a = 28.76548555

$$\text{Multiplicity (C-P)} = 28.76548555 - \frac{109.46128312}{L} + \frac{107.52805439}{L^2}$$

Рассмотрим связи O-O.

Для длин связей возьмем данные:

O_3 $L_{o\text{-}o} = 1.2717$ Å (56)

O_2 $L_{o\text{-}o} = 1.20735$ Å (57)

H_2O_2 $L_{o\text{-}o} = 1.452$ Å (58)

Для энергий связей возьмем данные (59)

$O_2 = 2O$ $119.11 \cdot 4.184 = 498.356$ КДж/моль

$O_3 = O_2 + O$ $25.6 \cdot 4.184 = 107.110$ КДж/моль - это энергия диссоциации

O−O $E = 33.2 \cdot 4.187 = 139.008$ КДж/моль (60)

А энергию связи О-О при кратности 1.5 находим следующим образом:

$O_3 = O_2 + O$ 107.110 КДж/моль

$O_2 = O + O$ 498.356 КДж/моль

$O_3 = O + O + O$ 498.356 КДж/моль + 107.110 КДж/моль

Если три атома кислорода образуют молекулу озона O (1,5) O (1,5) O

то энергия высвобождается из двух образовавшихся трёхэлектронных связей, поэтому

$$302.733 = \frac{(498.356 + 107.110)}{2}$$

Ео-о при кратности 1.5 = 302.733 КДж/моль

HO−OH Кратность (О-О) = 1

Кратность (О-О) = 1.5

$:\ddot{O}=\ddot{O}: \Longrightarrow$ Кратность (О-О) = 2

Кратность связи O-O в молекуле кислорода равна 2, несмотря на две трёхэлектронные связи, так как происходит взаимодействие неспаренных электронов на атомах кислорода с трёхэлектронными связями, что следует из правила октета.

H_2O_2 Lo-o = 1.452 Å Кратность = 1 E = 139.008 КДж/моль

O_3 Lo-o = 1.2717 Å Кратность = 1.5 E = 302.733 КДж/моль

O_2 Lo-o = 1.20735 Å Кратность = 2 E = 498.356 КДж/моль

Таблица 16. Вычисление коэффициентов зависимости Кратность = f(L) для связи O−O.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (Multiplicity)
					1.45200	1.0
	0.78634898	0.61834472	5.12065557	4.02662230	1.27170	1.5
	0.82826024	0.68601502	7.16563335	5.93500920	1.20735	2.0
∑	1.61460922	1.30435975	12.28628893	9.96163149	3.93105	4.5

$1/x_1 = 0.68870523$ $x_1 = 1.452$ $y_1 = 1.0$

$\Sigma(1/x^2) = 1.77867464$ $\Sigma(1/x) = 2.30331446$

c = 48.79304255 b = - 66.85172754 a = 23.89786759

$$\text{Multiplicity (O-O)} = 23.89786759 - \frac{66.85172754}{L} + \frac{48.79304255}{L^2}$$

Таблица 17. Вычисление коэффициентов зависимости E = f (L) для связи O−O.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, kj/mole)
					1.45200	139.008
	0.78634898	0.61834472	1676.75866772	1318.51747088	1.27170	302.733
	0.82826024	0.68601502	2574.95601441	2132.73368486	1.20735	498.356
∑	1.61460922	1.30435975	4251.71468213	3451.25115574	3.93105	940.097

$1/x_1 = 0.68870523$ $x_1 = 1.452$ $y_1 = 139.008$

$\Sigma(1/x^2) = 1.77867464$ $\Sigma(1/x) = 2.30331446$

$c = 21430.93279023$ $b = -29935.02909385$ $a = 10590.40848780$

$$E\ (O\text{-}O) = 10590.40848780 - \frac{29935.02909385}{L} + \frac{21430.93279023}{L^2}$$

HCNO $L_{C-H} = 1.0266$ Å (61)

$L_{C-N} = 1.1679$ Å

$L_{N-O} = 1.1994$ Å

Кратность ($L_{C-N} = 1.1679$ Å) = 2.897

Кратность ($L_{N-O} = 1.1994$ Å) = 1.772

$H-C\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$

$H-C\equiv N\cdots O$

HNCO $L_{H-N} = 0.987$ Å (61) H−N=C=O

$L_{N-C} = 1.207$ Å

$L_{C-O} = 1.171$ Å

Кратность ($L_{N-C} = 1.207$ Å) = 2.549

Кратность ($L_{C-O} = 1.171$ Å) = 2.392

HNCS $L_{H-N} = 0.988$ Å (61) H−N=C=S

$L_{N-C} = 1.216$ Å

$L_{C-S} = 1.560$ Å

Кратность ($L_{C-N} = 1.216$ Å) = 2.475

Кратность ($L_{C-S} = 1.560$ Å) = 2.620

H (0,98 Å) – N_1 (114°) — N_2 — N_3; 1,24 Å, 1,13 Å

Кратность ($L_{N1-N2} = 1.24$ Å) = 1.940 (MO ~ 1.65) (62)

Кратность ($L_{N2-N3} = 1.13$ Å) = 2.715 (MO ~ 2.64)

$[N_1—N_2—N_3]^{\ominus}$

Кратность (N-N) (L_{N-N} =1.18 Å) = 2.330 L_{N-N} ~ 1.18 Å   (62)

$N_2O \Longrightarrow$:N=N=O: :N∴N::O:

L (N−N) = 1.1282 Å   (50)

L (N−O) = 1.1843 Å

Кратность (L_{N-N} = 1.1282 Å) = 2.730

Кратность (L_{N-O} = 1.1843 Å) = 1.969

$NO_2 \Longrightarrow$ O N O

L_{N-O} = 1.197 Å   (63)

Кратность (N−O) (L = 1.197 Å) = 1.802

$N_2O^{\oplus}$ $[:N∴N::O:]^{\oplus}$

L (N−N) = 1.154 Å   (50)

L (N−O) = 1.185 Å

Кратность (L_{N-N} = 1.154 Å) = 2.523

Кратность (L_{N-O} = 1.185 Å) = 1.959

$NO_2^{\ominus}$

$[\,\ddot{N}\text{—}O\text{—}O\,]^{\ominus}$

L (N−O) = 1.236 Å (64)

Кратность (N−O) = 1.388 ≈ 1.39

$L_{N\text{-}O}$ = 1.200 Å (50)

$:\ddot{O}=\overset{\oplus}{N}=\ddot{O}:$ Кратность (N−O) = 1.765

5.2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

На примере многих химических связей (C-N, C-O, C-S, N-N, N-O, O-O) показано, что использование уравнения $y = a + b/x + c/x^2$ для описания зависимости Кратность = f(L) и E = f(L) (где кратность - кратность связи, L - длина связи в Å, E - энергия связи в КДж/моль), дает хорошие результаты при вычислении кратности и энергии связи во многих органических и неорганических соединениях. На самом деле, чтобы определить кратность или энергию связи, мы должны знать длину этой связи и далее решить простое квадратное уравнение. И наоборот, зная кратность или энергию связи, можно определить ее длину (опять же решая базовое уравнение). Этот метод прост, но дает корректные результаты при анализе химических связей, которые хорошо совпадают с экспериментальными данными или другими теоретическими расчетами.

6. КОММЕНТАРИИ.

6.1. ТРЁХЭЛЕКТРОННАЯ СВЯЗЬ ЭТО СУЩЕСТВУЮЩАЯ ЧАСТИЦА (ОБЪЕКТ).

Трёхэлектронная связь — это реально существующая связь, а не математическая или физическая модель. А если трёхэлектронная связь существует, то:

1) Мы можем представить единственную истинную формулу бензола [1, стр. 3 – 5]. Одним из недостатков теории резонанса является то, что резонансных структур в действительности не существует, и их объективация является ошибкой. А допустив наличие трёхэлектронной связи, мы можем представить реальную формулу бензола, ароматических соединений, карбоксилат-аниона, озона, кислорода и т. д. [1, стр. 19 - 29].

2) Можно просто и понятно объяснить увеличение кратности бензола с 1.5 до 1.67, расчеты по методу МО дают значение 1.67, а Полинг из резонансных структур, что логично (2 и 4 электрона) дал 1.5. Если кратность больше 1.5 (например, 1.67), то поскольку кратность связи в классической химии коррелирует с количеством электронов данной связи (пускай даже усредненным), например:

2 электрона - кратность 1;

4 электрона - кратность 2;

6 электронов - кратность 3;

то в бензоле при кратности 1.67 в шести (6) ароматических связях как бы дополнительно появляется 1 электрон:

1.67 - 0.17 = 1.5

6 * 0.17 = 1.02

При трёхэлектронной связи в бензоле и взаимодействии через цикл объяснение простое - цикл просто немного сжимается.

3) Можно проверить экспериментально: если трёхэлектронная связь и взаимодействие через цикл реальны, то из этого логически следует искривление плотности реальной химической связи в бензоле. Важно, что максимум плотности химической связи будет сдвинут к центру бензольного цикла, что мы и наблюдаем на изображениях атомно-силовой микроскопии (АСМ) в пентацене [2, стр. 1-2].

4) Предсказанны экспериментальные эффекты: в плоской антиароматической системе (циклическая система) должно наблюдаться взаимодействие через цикл. Следовательно, для получения фотографий АСМ антиароматических циклобутадиена и циклооктатетраена необходимо на специальной матрице закрепить их атомы, сделав при этом систему идеально плоской (чтобы было взаимодействие через цикл), и только после этого сделать снимок АСМ соответствующего разрешения.

И если будет получено антиароматическое фото, то мы должны увидеть сдвиг трёхэлектронных связей за пределы цикла, причем картина будет как в пентацене, но в обратную сторону (из цикла) [2, стр. 4–5].

А если подумать... то, существование трёхэлектронной связи прямо следует из теории резонанса (резонансных структур не существует в реальности, но между ними есть что-то среднее - а теперь подумайте, что среднее может быть между ними, какая реальная структура?… конечно, трёхэлектронная связь!!!). В теории трёхэлектронной связи принимается за аксиому существование трёхэлектронной связи (одна аксиома), все остальное выводится логически.

Необходимость введения трёхэлектронной связи при описании молекулы бензола можно понять (до некоторой степени), прочитав книгу Лорена Р. Грэхэма “Наука, философия и поведение человека в Советском Союзе” [65].

Кратко и интересно в главе IX “Химия” этой книги Лорен Р. Грэхэм [66] описывает концепцию теории резонанса в химии (описание молекулы бензола), а также ее критику в советский период. Лорен Р. Грэхэм - профессор Массачусетского технологического института (США) на большом фактическом материале анализирует полную драматизма историю взаимодействия диалектического материализма и советской науки в период с 1917 г. до середины 80-х гг. Приведены ссылки на оригинальные работы.

Вот цитата Полинга: “Мы можем сказать... что молекула не может быть удовлетворительно представлена любой отдельно взятой структурой валентной связи и оставить попытки связать ее структуру и свойства со структурой и свойствами других молекул. Но, используя структуры валентной связи как основу обсуждения, мы с помощью понятия резонанса можем дать объяснение свойствам молекулы, прямо и просто оперируя свойствами других молекул. Для нас удобно, по практическим соображениям, говорить о резонансе молекул среди нескольких электронных структур” [65, стр. 3].

Вот еще цитата академика Коптюга.

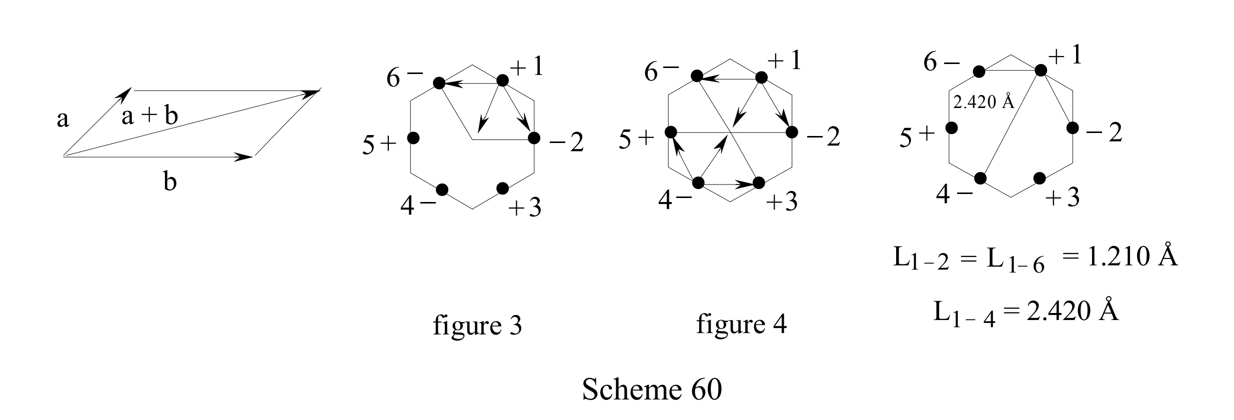
Английский журналист: “Если вы посмотрите на историю науки после революции, то увидите несколько случаев вмешательства политического характера в фундаментальные исследования... Как Вы думаете, может ли это случиться снова?”

Академик В. Коптюг, председатель Сибирского отделения АН СССР: “Видите ли, это очень сложный вопрос... Когда в прошлом с философских позиций критиковалось понятие резонанса в химии... это, с моей точки зрения, было верно. Но когда с общих философских позиций пытались решать основные научные проблемы,

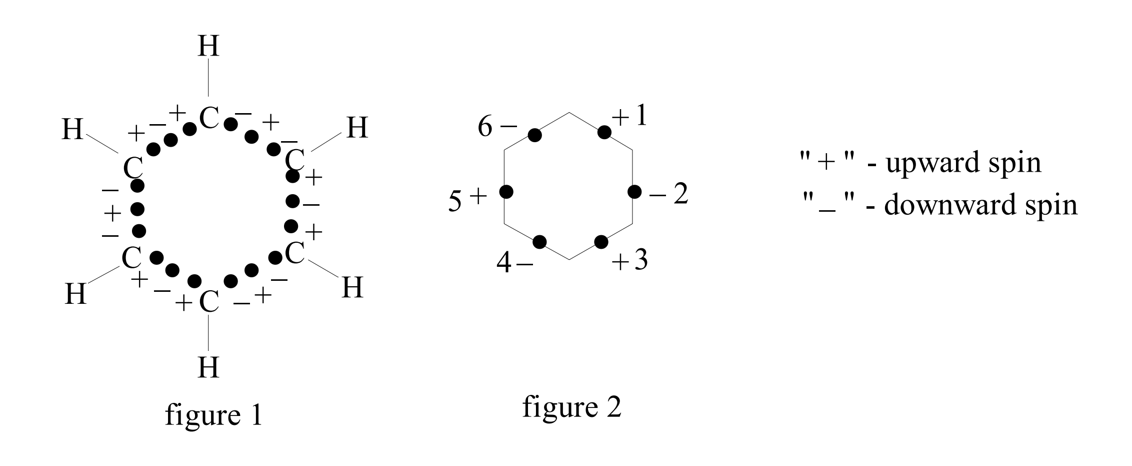
например, является ли генетика наукой или псевдонаукой, это было ошибкой” [65, стр. 1]. Кто любит историю химии (о бензоле) очень интересно и познавательно.

6.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ КАК ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРМИОНОВ.

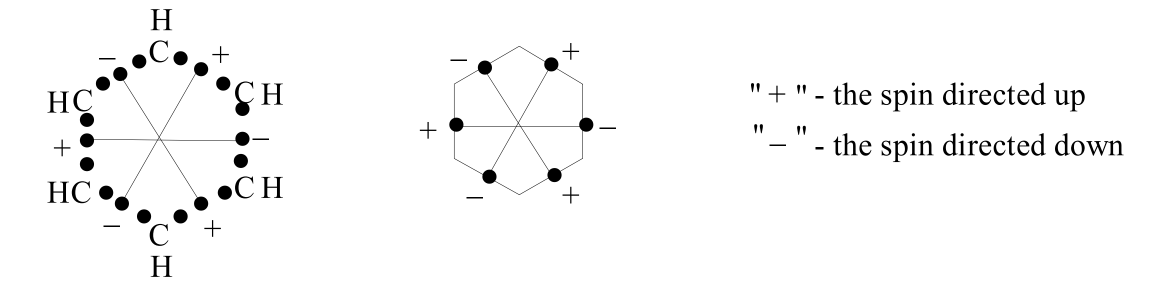
Как было показано ранее, взаимодействие двух трёхэлектронных связей в бензоле (точнее, взаимодействие трех пар) через цикл представляет собой типичное взаимодействие двух фермионов в молекуле на расстоянии 2.4 Å, аналогичное взаимодействию двух электронов при образовании химической связи (смотри schemes 60, 61, 62).



Scheme 60



Scheme 61



Scheme 62

Правило Хюккеля (4n + 2) для ароматических систем можно записать и в другом виде, в виде 2n, где n - непарное число. Итак, имеем: 2, 6, 10, 14, 18 электронов и т. д. Это справедливо и для электронных оболочек в атоме, и для ароматических систем. Принцип взаимодействия фермионов всегда один и везде. А теперь нужно вспомнить Дж. Линетта с его теорией двойного квартета [72]. Дж. Линетт был прав. Только нужно учесть, что химическая связь есть взаимодействие фермионов (здесь они дублеты) с противоположно направленными спинами, и то, что октет (одиночный атом, а вообще атомы образуют химическую связь) состоит из суммы электронов на разных уровнях s-, p-, d- (для одиночного атома) и т. д.

Рассмотрим атом: тогда на s-уровне взаимодействуют два фермиона (1 (+) и 1 (-)), на p-уровне также взаимодействуют два фермиона (3 (+, -, +) и 3 (-, +, -)), аналогично два фермиона взаимодействуют и на d-уровне (5 (+, -, +, -, +) и 5 (-, +, -, +, -)). Но, все эти фермионы состоят из разного количества электронов, для s-уровня это 1 электрон (+), для p-уровня это 3 электрона (+, -, +), а для d-уровня это 5 электронов (+, -, + , -, +). Правило Хюккеля четко определяет количество электронов необходимое для получения фермиона (поэтому, n - непарное число, 2n). Учитывая количество электронов на разных уровнях (s-, p-, d-), мы получаем общее количество

электронов, соответствующее правилу октета (2, 8 и т. д.). Что особенно важно для минимизации отталкивания между электронами, необходимо, чтобы отдельные фермионы состояли из электронов спины которых имеют разное направление (то есть, соседние электроны должны иметь противоположно направленные спины, например, для фермионов, состоящих из трех электронов, имеем: 1 (+), 2 (-), 3 (+)). Естественно, два взаимодействующих фермиона имеют в целом противоположно направленые спины 1 (+) и 2 (-).

Теперь рассмотрим бензол. Как было показано [1] в бензоле между атомами углерода существует трёхэлектронная связь (фермион), которая взаимодействует через цикл с другой трёхэлектронной связью (с другим фермионом). Если применить идею Линнета к шести p-электронам в бензоле, то бензол будет самой сутью взаимодействия фермионов (или двух дублетов): 3 (+, -, +) и 3 (-, +, -). Если взять более общий случай, то есть, все 18 электронов бензола, то тогда у нас есть два взаимодействующих фермиона, каждый из которых состоит из 9 электронов (9 (+) и 9 (-)). Естественно, эти два фермиона помещены в поле из шести ядер углерода.

Обратимся теперь к химическим связям разной кратности.

Рассмотрим одинарную двухэлектронную связь: мы имеем взаимодействие между двумя фермионами, то есть, между двумя электронами (1 (+) и 2 (-)).

Двойную четырехэлектронную связь следует рассматривать как комбинацию двух одинарных двухэлектронных связей. И здесь нельзя не вспомнить идею Л. Полинга об описании кратных связей посредством изогнутых связей [68, 69]. Представить двойную связь как взаимодействие между двумя фермионами нельзя, так как два электрона с противоположными спинами образуют бозон (изогнутая связь). В

принципе, двойную связь можно рассматривать как взаимодействие двух бозонов, которые за счет отталкивания дают две эквивалентные изогнутые связи (бозоны стремятся занять один энергетический уровень).

Тройная шестиэлектронная связь рассматривалась Полингом как сочетание трех изогнутых одинарных связей, а с использованием представлений Линнета (что на наш взгляд более верно) мы можем представить ее как взаимодействие между двумя фермионами (две трёхэлектронные связи, два дублета), которые имеют противоположные спины (3 (+, - +) и 3 (-, +, -)). Здесь, как и в бензоле, взаимодействуют шесть электронов, но теперь они расположены между двумя атомами углерода (в бензоле между шестью атомами углерода). Это описание подтверждается тем, что тройная связь менее “ненасыщенна” и обладает более специфическими свойствами по сравнению с двойной связью.

Из вышесказанного должно быть понятно, что образование октетов, ароматических систем и в целом химических связей представляет собой взаимодействие фермионов в различных состояниях, что приводит к разнообразию химических систем.

Квантовая система, состоящая из нечётного числа фермионов, сама является фермионом, это классика, поэтому три электрона — это типичный фермион, который будет вести себя соответствующим образом (просто обычный электрон — это фермион).

Здесь кое-что интересное о фермионах:

“Составные фермионы.

В дополнение к элементарным фермионам и бозонам нерелятивистские составные частицы, состоящие из более фундаментальных частиц, связанных друг с другом

посредством потенциальной энергии, являются составными фермионами или бозонами, только в зависимости от количества элементарных фермионов, которые они содержат:

Составная частица, содержащая четное число элементарных фермионов, является бозоном.

Примеры:

Мезон содержит два фермионных кварка и является бозоном.

Ядро атома углерода-12 содержит шесть протонов и шесть нейтронов (все фермионы) и также является бозоном.

Составная частица, содержащая нечетное число элементарных фермионов, является фермионом.

Примеры:

Барион содержит три кварка и поэтому является фермионом.

Ядро атома углерода-13 содержит шесть протонов и семь нейтронов и поэтому является фермионом.

Количество бозонов внутри составной частицы, состоящей из простых частиц, потенциально связанных, не влияет на то, является ли составная частица бозоном или фермионом.

В квантовой теории поля ситуация более интересна. Могут существовать полевые конфигурации бозонов, которые топологически скручены. Это когерентные состояния, которые ведут себя как частицы, и они могут быть фермионными, даже если все элементарные частицы являются бозонами. Эта ситуация была обнаружена Tony Skyrme в начале 1960-х годов, поэтому фермионы, состоящие из бозонов,

называются скирмионами.

Фермионное или бозонное поведение составной частицы (или системы) наблюдается только на больших расстояниях (по сравнению с размером системы). Вблизи, где пространственная структура начинает играть важную роль, составная частица (или система) ведет себя в соответствии со своим составным строением. Например, два атома гелия не могут находиться в одном и том же пространстве, если оно по размерам сравнимо с размером внутренней структуры самого атома гелия (~ 10^ −10 м) — несмотря на бозонные свойства атомов гелия. Таким образом, жидкий гелий имеет конечную плотность, сравнимую с плотностью обычного жидкого вещества” [67].

6.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ – ЭТО НОВАЯ НЕДЕЛИМАЯ ЧАСТИЦА.

Химическая связь - это новая неделимая частица в которой электроны находятся в запутанном квантовом состоянии.

Доказана невозможность существования больших ароматических моноциклов на основании взаимодействия трёхэлектронных связей через цикл при расстояниях между связями (через цикл) большими чем 3.5 Å ввиду отсутствия энергетического взаимодействия (длина химических связей находится в диапазоне расстояний 0.74 Å — 3.5 Å) (scheme 63).

Lc-c = 1.397 Å

$L_{1-2} = L_{6-1} = 1.210$ Å

$L_{1-4} = 2.420$ Å

Lc-c = 1.410 Å

$L_{1-2} = L_{8-1} = 1.303$ Å

$L_{1-5} = 3.404$ Å

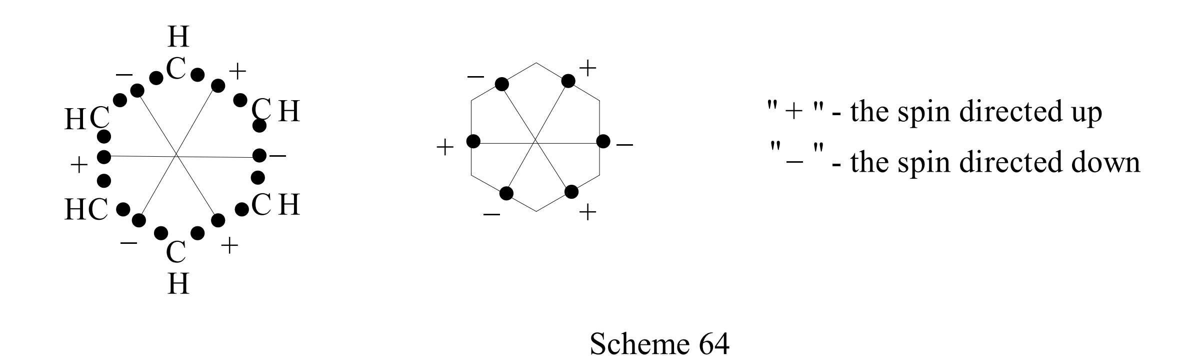
Lc-c = 1.400 Å

$L_{1-2} = L_{10-1} = 1.331$ Å

$L_{1-6} = 4.309$ Å

Scheme 63

Химическая связь (двухэлектронная и трёхэлектронная) рассматривается на основании допущения, что электроны в химической связи можно считать находящимися в запутанном квантовом состоянии, то есть химическая связь рассматривается как новая "неделимая" частица (scheme 64).



Scheme 64

Предоставлен алгоритм расчета двухэлектронной химической связи на "кончике пера" [3].

6.4. АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

Описание химической связи с помощью π- и σ-связей является одним из альтернативных способов. Корректным и верным описанием химической связи является описание кратных связей с помощью изогнутых связей (Полинг, 1930-е годы).

На симпозиуме (Лондон, 1958 г.) Полинг категорически заявил: “Могут найтись химики, полагающие, что чрезвычайно важным новшеством явилось введение σ-, π-описания для двойной или тройной связи и сопряжённых систем вместо описания с помощью изогнутых связей. Я же утверждаю, что σ-, π-описание менее удовлетворительно, чем описание с помощью изогнутых связей, что это нововведение является только переходящим и вскоре отомрёт” [68].

Полинг был прав, теория валентных связей, использовавшая σ- и π-описание химической связи, утратила свои лидирующие позиции.

“Два разных объяснения природы двойных и тройных ковалентных связей в органических молекулах были предложены в 1930-х годах. Лайнус Полинг предположил, что двойная связь возникает из-за двух эквивалентных тетраэдрических орбиталей каждого атома [7], которые позже стали называть банановыми связями или тау-связями [8]. Эрих Хюккель предложил представить двойную связь как комбинацию сигма-связи и пи-связи [9][10][11]. Представление Хюккеля является более известным и встречается в большинстве учебников с конца 20 века.

До сих пор ведутся споры о том, какое из двух представлений лучше [12], хотя обе модели математически эквивалентны. В обзоре 1996 года Кеннет Б. Виберг пришел к выводу, что “хотя окончательное заключение нельзя сделать на основе доступной в настоящее время информации, кажется вероятным, что мы можем продолжать

рассматривать описание σ-/π- и изогнутой связи этилена эквивалентными” [3]. Ян Флеминг идет дальше в учебнике 2010 года, отмечая, что “общее распределение электронов [...] совершенно одинаково” в двух моделях [12]” [69].

Здесь двойная связь представлена с помощью двух эквивалентных σ-связей (π-связи нет) (photo 4).

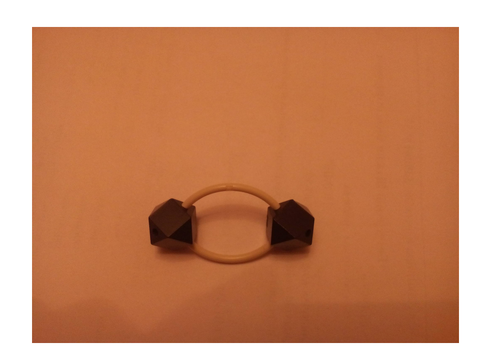


Photo 4

В связи с этим, описание связей с σ- и π-связями является первым методом описания, описание связей с изогнутыми связями — вторым методом описания, а описание связей с трёхэлектронными связями — третьим методом описания. Правильность теории проверяется соответствием экспериментальным фактам и предсказанием новых эффектов.

Теория трёхэлектронной связи предсказывает в ароматических соединениях интересный эффект: антиароматическая система (циклическая система) должна быть плоской, чтобы было возможным взаимодействие через цикл. Поэтому, для получения фото АСМ антиароматических циклобутадиена и циклооктатетраена необходимо на специальной матрице закрепить их атомы для придания системе идеальной планарности и только после этого сделать снимок АСМ соответствующего разрешения. А если будет получено антиароматическое фото, то мы должны увидеть сдвиг трёхэлектронных связей за пределы цикла, причем картина будет как в

пентацене, но из цикла [2, стр. 4–5].

Искривление связей в пентацене хорошо видно на фото АСМ (photo 5).

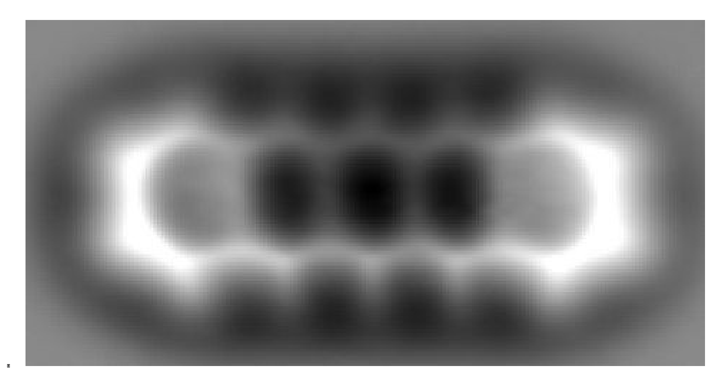


Photo 5

Но кроме этого, при использовании трёхэлектронной связи в бензоле решается сразу масса проблем:

1. Можно нарисовать реальную структуру молекулы бензола (а это уже достижение) [1, стр. 5].

2. Легко и понятно объясняются ароматичность бензола и антиароматичность циклобутадиена. Становится очевидным, почему при 4n + 2 соединения являются ароматическими, а при 4n - антиароматическими [1, стр. 4–5].

3. Просто рассчитывается энергия делокализации бензола (58.416 ккал/моль) [1, стр. 11].

4. Легко и наглядно объясняется увеличение кратности бензола с 1.5 до 1.66 (за счет взаимодействия между трёхэлектронными связями, бензольный цикл немного сжимается) [1, стр. 11, 15, 14].

5. Легко и просто объяснить различие внешних и внутренних сигналов протонов в [18]-аннулене [1, стр. 20–21].

6. Можно представить одной формулой строение фурана, тиофена, пиррола, нафталина, антрацена, графита, кислорода, озона, карбоксилат-аниона и других

органических и неорганических соединений [1, стр. 19–29].

И еще нужно четко понимать, что существование двухэлектронной химической связи не следует из фундаментальных взаимодействий. А должно следовать!!! Поэтому, химическая связь не выводится “на кончике пера”, а для объяснения вводится обменное взаимодействие и т. п., поскольку ясно и доказано, что чисто кулоновского взаимодействия (электромагнитного) недостаточно для описания химической связи (где имеется более одного электрона). Кстати, одноэлектронная связь выводится “на кончике пера”.

Вдумайтесь... при химической связи расстояние между электронами (парой) должно быть максимальным, чтобы было наименьшее кулоновское отталкивание между ними и в то же время электроны должны быть сконцентрированы в середине химической связи, чтобы она существовала! С химической связью двухэлектронной и трёхэлектронной все сложно. Поэтому, при прорыве в теоретическом плане в этом направлении химию ждут великие дела (согласитесь, что химия все же остается эмпирической наукой и квантово-механические расчеты мало используются экспериментаторами, например в синтетической органической химии и т. п.).

6.5. МОЛЕКУЛА МОЧЕВИНЫ.

Посмотрите на рисунок, на котором представлена молекула мочевины с расчетами.

Классическая структура | Реальная структура

Классическая структура: $H_2\ddot{N}-C(=O)-\ddot{N}H_2$

Реальная структура: $H_2N \cdots C(\cdots O) \cdots NH_2$

$L_{C\text{-}N} = 1.33$ Å, $L_{C\text{-}O} = 1.27$ Å (14)

Кратность C−N = 1 — Кратность C−N (L=1.33 Å) = 1.686

Кратность C−O = 2 — Кратность C−O (L=1.27 Å) = 1.486

$E_{C\text{-}N}$ = 291.834 КДж/моль — $E_{C\text{-}N}$ (L = 1.33 Å) = 523.790 КДж/моль

$E_{C\text{-}O}$ = 728.538 КДж/моль (для $R_2C{=}O$) — $E_{C\text{-}O}$ (L = 1.27 Å) = 496.940 КДж/моль

$E_1 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1312.206 КДж/моль — $E_2 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1544.520 КДж/моль

$\Delta E = E_2 - E_1$ = 1544.520 КДж/моль - 1312.206 КДж/моль = 232.314 КДж/моль

Итак, энергия выигрышу реальной молекулы мочевины (с трёхэлектронными связями) по сравнению с классической структурой составляет 232.314 КДж/моль (55.487 ККал/моль). Аналогично можно сделать расчеты и для других молекул.

Данный пример иллюстрирует почему вообще возникают трёхэлектронные связи: оказывается, что структуры с трёхэлектронными связями “беднее” по энергии и поэтому образование трёхэлектронных связей есть энергетически более выгодным.

Кратность связи C-N в молекуле мочевины - 1.686. Подумайте, это означает, что атом углерода связан с двумя атомами азота (мочевины) связями с кратностью

примерно 1.7, то есть одна связь C-N имеет кратность равную почти 2. Передает ли классическая структура реальную формулу молекулы мочевины?

Кратность связи C-O (мочевина) равна примерно 1.5.

То есть, классическая формула мочевины (к которой все привыкли в школе и в университете) почти не отражает реальную структуру мочевины. Естественно, объяснение сопряжением неподеленной пары электронов азота со связью C-N верно. Но, классическая формула (без стрелок) не отражает реальную структуру молекулы.

И заметьте, что соответствующую резонансную структуру (в которой кратность связи C-N равна 2) можно записать, но, конечно, нельзя записать резонансную структуру, в которой две связи C-N имеют кратность 2.

6.6. КИСЛОРОД.

Без учета трёхэлектронной связи невозможно изобразить молекулу кислорода, имеющую кратность связи 2 и два неспаренных электрона. Это экспериментальный факт, что кратность связи в молекуле кислорода равна двум и при этом имеется 2 неспаренных электрона (молекула кислорода обладает парамагнитными свойствами, это экспериментальный факт, кроме того, кратность связи коррелирует с энергией связи, с ИК-спектрами и т.п., и поэтому, нет сомнения, что кратность молекулы кислорода равна двум).

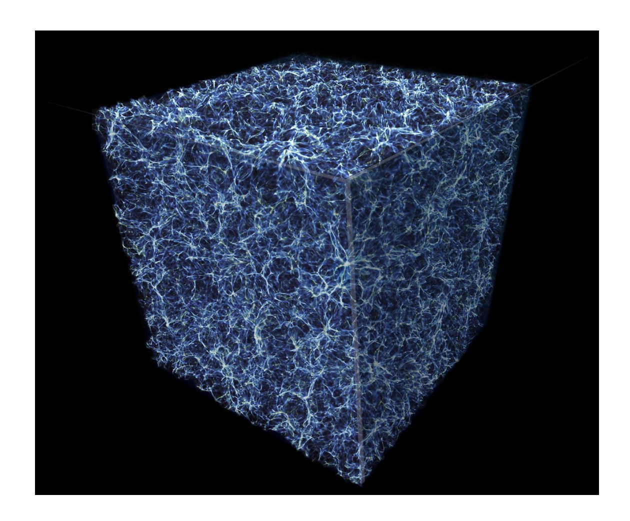
$$:\ddot{O}=\ddot{O}: \quad \Longrightarrow \quad :\overset{+}{\dot{O}}\ \overset{-}{\underset{+}{:}}\ \overset{+}{\underset{-}{:}}\ \overset{-}{\underset{+}{:}}\ \overset{+}{\dot{O}}:$$

“В общем случае правило октета определяет состояние трёхэлектронной связи, то есть распределение электронов, энергию их взаимодействия между собой и с другими неспаренными электронами, принадлежность электронов трёхэлектронной связи (и в

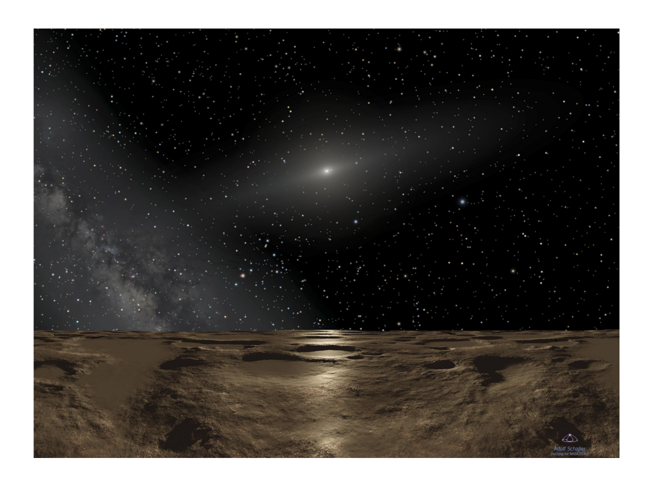
какой мере) тому или иному атому" [1, стр. 28, 32]. Этот факт является еще одним подтверждением существования трёхэлектронной связи.

6.7. МОДЕЛЬ ИНТЕРФЕРИРУЮЩЕЙ ВСЕЛЕННОЙ.

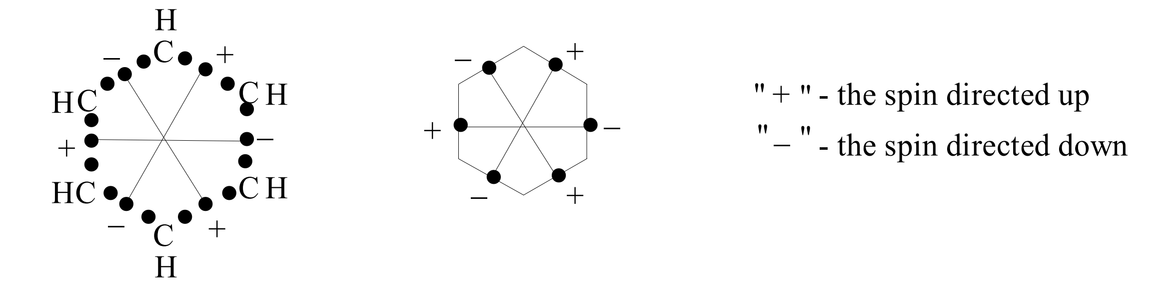
Модель Интерферирующей Вселенной - это идеальное сочетание микрокосмоса и макрокосмоса.



6 photo. Этот рисунок представляет собой часть паутинообразной структуры Вселенной, называемой "космической паутиной". Эти огромные нити состоят в основном из темной материи, расположенной в пространстве между галактиками [70].



7 photo. Так выглядит Солнечная система из Седны. Если смотреть из Седны, то Солнце образовало бы что-то вроде равнобедренного треугольника со Спикой в правом нижнем углу и Антаресом в левом нижнем углу [71].



Scheme 65. Бензол на основе трёхэлектронной связи [1, стр. 5].

Эти два фото и схема в какой-то мере иллюстрируют модель Интерферирующей Вселенной, а также демонстрируют единство микрокосмоса и макрокосмоса.

“…В интерферирующей Вселенной все элементарные частицы “знают все” обо всех других элементарных частицах (так как находятся в одной Вселенной), но не все всем подходят для образования различных связей (в энергетическом и других смыслах). Поэтому взаимодействуют только те частицы, которые имеют вполне определенный набор характеристик друг для друга и для конкретных типов взаимодействий. Как следствие таких взаимодействий образуется наш мир” [3, стр. 7].

6.8. Причина образования химической связи.

Причина образования химической связи до сих пор не ясна, фактически нет физического обоснования, как это было во времена Н. Бора, так как образование химической связи не следует из четырех фундаментальных взаимодействий. Только представьте, химическая связь “не понимает”, что ее нельзя объяснить нормально и спокойно существует... Полное объяснение химической связи может дать только квантовая механика (в будущем), классические подходы просто не работают.

Чтобы понять это, надо не забывать то, что сделал Л. Полинг [27, 73], а именно Полинг проанализировал взаимодействие атома водорода и протона на всем диапазоне

длин (он допустил, что атом водорода и H+ сохраняются при сближении, и показал, что связь в этом случае не образуется (поскольку нет обменного взаимодействия или резонанса по Полингу)). Только один этот факт фактически разрушает классический подход применяемый для объяснения химической связи (притяжение и отталкивание Кулона). Отсюда неизбежно следует, что химическая связь есть квантово-механический эффект и никакой другой.

Представьте себе систему с двумя протонами и одним электроном, но если рассматривать ее как атом водорода и протон, то связь не может образоваться во всем диапазоне длин. Но, как показал Буррау [23], связь в H2+ образуется (если рассматривать систему как два протона и один электрон), и в этом особо никто не сомневается, поскольку H2+ существует. Особо подчеркну, что электрон всего один (нет межэлектронного отталкивания и т. д.).

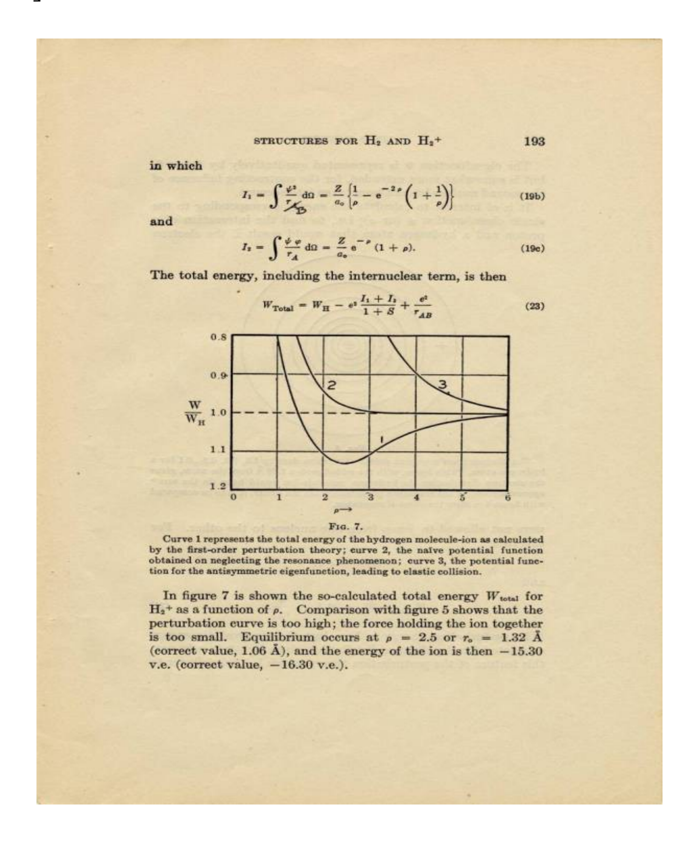
После этого факта дальнейшие рассуждения продолжать нельзя, поскольку они не имеют смысла (особенно применять это к объяснению двухэлектронной связи или ароматической, это несколько другой уровень сложности). Но тем не менее следует отметить, что квантовая механика ввела понятие “обменное взаимодействие”, которое не имея физического обоснования (поскольку никакие фундаментальные взаимодействия не изменяются при обмене электронами, а должны были бы, если связь образуется) смогло объяснить химическую связь (точнее, “замаскировать” химическую связь в квантово-механический эффект “обменное взаимодействие”), тем самым подтвердив, что химическая связь действительно является квантово-механическим эффектом.

Наука о химической связи находится только в начале своего пути, и сегодняшние

студенты должны внести наиболее значительный вклад в теорию химической связи. Несомненно, что это приведет к коренным изменениям в понимании как химии, так и физики.

На основе современных представлений квантовой механики нельзя объяснить химическую связь, нужны фундаментальные допущения в самой квантовой механике...

На фото страница из работы Л. Полинга (стр. 193) “The application of the quantum mechanics to the structure of the Hydrogen molecule and Hydrogen molecule-ion and to related problems” [27]:



STRUCTURES FOR H_2 AND H_2^+ 193

in which

$$I_1 = \int \frac{\psi^2}{r_B} d\Omega = \frac{Z}{a_0}\left\{\frac{1}{\rho} - e^{-2\rho}\left(1 + \frac{1}{\rho}\right)\right\} \quad (19b)$$

and

$$I_2 = \int \frac{\psi\varphi}{r_A} d\Omega = \frac{Z}{a_0} e^{-\rho}(1 + \rho). \quad (19c)$$

The total energy, including the internuclear term, is then

$$W_{Total} = W_H - e^2\frac{I_1 + I_2}{1 + S} + \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (23)$$

FIG. 7.

Curve 1 represents the total energy of the hydrogen molecule-ion as calculated by the first-order perturbation theory; curve 2, the naîve potential function obtained on neglecting the resonance phenomenon; curve 3, the potential function for the antisymmetric eigenfunction, leading to elastic collision.

In figure 7 is shown the so-calculated total energy W_{total} for H_2^+ as a function of ρ. Comparison with figure 5 shows that the perturbation curve is too high; the force holding the ion together is too small. Equilibrium occurs at $\rho = 2.5$ or $r_0 = 1.32$ Å (correct value, 1.06 Å), and the energy of the ion is then -15.30 v.e. (correct value, -16.30 v.e.).

6.9. Химическая связь и специальная теория относительности А. Эйнштейна.

Концепция трёхэлектронной связи выводит проблему химической связи на совершенно иной уровень. И можно не сомневаться, что со временем появится экспериментальное подтверждение существования трёхэлектронной связи и теоретическое обоснование (количественное), которое покажет химическую связь с совершенно иной точки зрения.

При описании поведения электронов в атомах или молекулах часто предполагается, что электроны движутся в консервативном поле. Но с помощью специальной теории относительности легко показать, что это не так. Более того, отсюда следует, что при движении электронов поле в молекуле в принципе не может быть консервативным полем по определению. Но если поле не является консервативным полем, то наше понимание и описание химической связи не очень хорошое (тогда как мы объясним и опишем химическую связь...).

Вот стандартное доказательство из университетского учебника по физике [74]:

“Взаимодействие неподвижных зарядов (точка) полностью описывается законом Кулона:

F = k (q1*q2)/r^2

q1-------r----------q2

Рассмотрим взаимодействие двух точечных зарядов, покоящихся в системе координат K1.

Однако в другой системе координат K2, движущейся относительно K1, эти заряды движутся с одинаковой скоростью и их взаимодействие становится более сложным для описания. Так как из-за движения зарядов электрическое поле в каждой точке

пространства переменно ($E = (k*q)/r^2$, E — электрическое поле) и поэтому в системе К2 генерируется магнитное поле (в системе К1 магнитного поля нет, так как электрическое поле постоянно). Мы помним, что переменное электрическое поле порождает магнитное поле, а переменное магнитное поле порождает электрическое поле.

Закона Кулона недостаточно для анализа взаимодействия движущихся зарядов, и это связано с релятивистскими свойствами пространства и времени и релятивистским уравнением движения (закон Кулона здесь ни при чем). Это следует из следующих соображений.

Релятивистское уравнения движения:

$$dp/dt = F \quad (1)$$

Инвариантно и имеет одинаковую форму во всех инерциальных системах отсчета. Так в системе координат К2, которая движется прямолинейно и равномерно относительно К1:

$$dp2/dt2 = F2 \quad (2)$$

В левой части уравнений (1) и (2) входят чисто механические величины (поведение которых известно при переходе из одной системы координат в другую). Следовательно, левые части уравнений (1) и (2) можно связать некоторой формулой. Но тогда правые части этих уравнений (уравнения силы) должны быть связаны между собой. Такая связь обусловлена требованием релятивистской инвариантности уравнения движения. Поскольку в левые части уравнений (1) и (2) входят скорости, то заключаем, что взаимодействие движущихся зарядов зависит от скорости движения и не сводится к кулоновской силе.

Таким образом доказано, что взаимодействие движущихся зарядов осуществляется не только кулоновской силой, но и силой другой природы, называемой магнитной”.
Заметим, кулоновское поле консервативно, магнитное поле не консервативно.

Теория относительности А. Эйнштейна – одна из самых фундаментальных и больших теорий в физике, и не нужно ждать, пока произойдет какое-то грандиозное открытие и теория относительности вдруг станет неверной. Этого никогда не произойдет. Будет еще чуть-чуть другая интерпретация теории относительности “в сторону” квантовой механики. И произойдет слияние теории относительности и квантовой механики, а затем то, что сейчас кажется парадоксальным в квантовой механики и в теории относительности получит разумное и наглядное объяснение. И да, мы глубже поймем и квантовую механику, и теорию относительности. Ничего сверхпринципиального не произойдет, будет только “расширение территории понимания” что в квантовой механике, что в теории относительности. Можно предположить, что некоторые научные теории, которые сейчас больше похожи на научную фантастику чем на науку, после слияния квантовой механики и теории относительности строго переместятся в область фантастики. Объединение квантовой механики и теории относительности неизбежно, так как обе теории фундаментальны в своих областях (в своих пределах, микро- и макромире), и эти области должны объединиться. Это неизбежно, и это лишь вопрос времени. Впереди интересное время...

6.10. Принцип неопределенности Гейзенберга и химическая связь.

Принцип неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x * \Delta p \geq \hbar/2$$

Принцип неопределенности Гейзенберга является одним из самых фундаментальных принципов квантовой механики [75]. Если принцип неопределенности неверен, то вся квантовая механика неверна. Гейзенберг обосновал принцип неопределенности, чтобы спасти квантовую механику. Он понимал, что если можно с любой точностью измерить и координату и импульс микрочастицы, то квантовая механика рухнет, и поэтому дальнейшее обоснование было уже вопросом техники. Именно принцип неопределенности запрещает микрочастицам в квантовой механике иметь траекторию. Если координаты электрона измеряются через определенные промежутки времени Δt, то их результаты не лежат на какой-то гладкой кривой. Наоборот, чем точнее произведены измерения, тем более “дергаными”, хаотичными будут результаты. Гладкую траекторию можно получить только при малой точности измерения, например, траектория электрона в камере Вильсона (ширина траектории огромна по сравнению с микромиром, поэтому точность мала).

Гейзенберг сформулировал принцип неопределенности следующим образом:

если вы изучаете тело и можете определить x-компоненту импульса с неопределенностью Δp, то вы не можете одновременно определить координату x тела с точностью большей, чем $\Delta x = h/\Delta p$.

Вот более общая формулировка принципа неопределенности: невозможно каким-либо образом устроить прибор, определяющий, какое из двух взаимоисключающих событий произошло, без разрушения интерференционной картины.

Следует сразу сказать, что принцип неопределенности Гейзенберга неизбежно вытекает из корпускулярно-волновой природы микрочастиц (есть корпускулярно-волновой дуализм - есть принцип неопределенности, нет корпускулярно-волнового дуализма - нет принципа неопределенности, и в принципе квантовой механики тоже). Следовательно, существует точная количественная аналогия между соотношением неопределенностей Гейзенберга и свойствами волн.

Рассмотрим изменяющийся во времени сигнал, например звуковую волну. Бессмысленно говорить о частотном спектре сигнала в любой момент времени. Для точного определения частоты необходимо некоторое время наблюдать за сигналом, при этом теряется точность определения времени. Иными словами, звук не может одновременно иметь точное значение времени своей фиксации, как его имеет очень короткий импульс, и точное значение частоты, как у непрерывного (и, в принципе, бесконечно долгого) чистого тона (чистой синусоиды). Положение во времени и частота волны математически полностью аналогичны координате и импульсу частицы (квантово-механическому).

Также нужно четко понимать, что принцип неопределенности Гейзенберга практически запрещает предсказывать поведение, например, электрона в будущем (в классическом понимании, как Ньютон мог предсказать положение планет). Это означает, что если электрон находится в состоянии, наиболее полно описываемом в квантовой механике, то его поведение в следующие моменты принципиально неоднозначно [76]. Поэтому квантовая механика не может делать строгих предсказаний (в классическом смысле). Задача квантовой механики состоит лишь в определении вероятности получения того или иного результата при измерении, и это

принципиально. Именно поэтому принцип неопределенности имеет такое фундаментальное значение (нет принципа неопределенности - нет квантовой механики). Но это не значит, что мы не знаем каких-то “законов или переменных, которые от нас скрыты” и т.п. Нет. Это просто реальность. Это аналогично тому, как частица может проявлять корпускулярные и волновые свойства — только это реальность и ничего более. И даже если мы будем знать “скрытые параметры” (сравните с понимаем, почему проявляются волновые свойства и корпускулярные), то реальность не изменится, и принцип неопределенности тоже сработает, но мы поймем его более полно.

Необходимо добавить, что не все физические величины в квантовой механике измеримы одновременно, то есть, могут иметь одновременно определенные значения. Если физические величины могут одновременно иметь определенные значения, то в квантовой механике говорят, что их операторы коммутируют. Наборы таких физических величин (полные наборы), имеющие одновременно определенные значения, замечательны тем, что никакая другая физическая величина (не являющаяся их функцией) не может иметь в этом состоянии определенного значения. Полностью описываемые состояния (например, описание состояния электрона) в квантовой механике возникают в результате одновременного измерения полного набора физических величин. По результатам такого измерения можно определить вероятность результатов последующих измерений, независимо от того, что произошло с электроном до первого измерения.

Если физические величины не могут одновременно иметь определенные значения, то их операторы не коммутируют. Принцип неопределенности Гейзенберга устанавливает

предел точности одновременного определения пары физических величин, не описываемых коммутирующими операторами (например, координата и импульс, ток и напряжение, электрическое и магнитное поля).

Добавим немного истории. А. Эйнштейн предположил, что в квантовой механике существуют скрытые переменные, лежащие в основе наблюдаемых вероятностей. Ему не нравился принцип неопределенности, и его дискуссии с Н. Бором и В. Гейзенбергом сильно повлияли на квантовую механику и науку в целом.

В копенгагенской интерпретации квантовой механики (Н. Бор и последователи) принцип неопределенности принят на элементарном уровне, и именно в этой интерпретации считается, что это вообще нельзя предсказать никаким методом. И именно эту интерпретацию поставил под сомнение Эйнштейн, когда писал Максу Борну: “Бог не играет в кости”. На что Нильс Бор ответил: “Эйнштейн, не указывай Богу, что делать”. Эйнштейн был убежден, что эта интерпретация ошибочна. Его рассуждения основывались на том факте, что все уже известные распределения вероятностей были результатом детерминированных событий. Распределение подброшенной монеты или кости можно описать распределением вероятностей (50 % орла, 50 % решки). Но это не значит, что их физические движения непредсказуемы. Обычная механика может точно рассчитать, как приземлится каждая монета, если известны действующие на нее силы, а орлы/решки все равно будут распределены случайным образом (со случайными начальными силами). Но вряд ли этот опыт можно распространить на квантовую механику.

Позицию Бора и Эйнштейна надо рассматривать как взгляды с разных точек зрения на одно явление (проблему), и в итоге может оказаться, что они правы вместе. Это можно

продемонстрировать с помощью лотереи. Несмотря на то, что теоретически результаты лотереи можно однозначно предсказать по законам классической механики, зная все начальные условия (необходимо только определить все силы и возмущения и произвести необходимые расчеты), на практике результаты лотереи всегда вероятностны, и только теоретически их можно предсказать (попробуйте выиграть джекпот). Даже в этом простейшем случае нам будут “недоступны” все исходные данные для расчетов. Логично предположить, что квантовая система будет несравненно сложнее лотереи, и поэтому, если мы овладеем “истинными” законами квантового мира, останется вероятностная картина, поскольку микромир таков по своей сути. Более того, если подумать, то наш мир тоже вероятностный. Он детерминирован только в теории, а практически, в обыденной жизни мы можем предсказать, например, завтрашний день (или секунду, или год, или 10 лет) с определенной вероятностью (кто может гарантировать событие завтрашнего дня со 100 % вероятностью?). И что интересно, только прожив это (выполнив измерение), мы можем сказать, какая вероятность была реализована. Квантовая механика в действии.

Самое главное — поведение электронов в атоме, в молекуле и в химической связи (замечу, что химическая связь — самый сложный тест для квантовой механики), и здесь решающую роль играет вероятностная картина.

Рассмотрим атом, для описания электрона вводится понятие атомной орбитали.

Атомная орбиталь представляет собой одноэлектронную волновую функцию, полученную путем решения уравнения Шредингера. Э. Шредингер рассматривал электрон в атоме как отрицательно заряженное облако, плотность которого пропорциональна квадрату значения волновой функции в соответствующей точке

атома. В таком виде понятие электронного облака воспринималось и в теоретической химии. Но с физической точки зрения верно, что электрон есть частица определенного размера (сейчас мы не будем разбирать радиус электрона и т.п. проблемы), то есть это не волна и не облако с отрицательным зарядом. Возникло противоречие между трактовкой в химии и тем, что в реальном мире существует электрон (физическая интерпретация). Таким образом, Макс Борн обосновал вероятностную интерпретацию квадрата волновой функции. Э. Шредингер не сразу, но все же согласился с доводами М. Борна. Это современная точка зрения, и заметьте, что она не противоречива, верна и с точки зрения физики, и с точки зрения химии.

Вероятностная интерпретация волновой функции, это типичное волновое описание, соответствующее действительности. А разные толкования Шредингера и Борна были устранением противоречий в понимании между химиками и физиками, эдаким "взаимным согласованием вопроса физиками и химиками".

Удивительно, но при квантово-химическом описании молекул химическая связь фактически "терялась" [77], а для описания поведения электронов в молекуле были введены молекулярные орбитали (МО), полностью аналогичные по смыслу атомным орбиталям (АО). Но это противоречит принципу квантовой суперпозиции и квантовой механике в целом. Следует отметить, что даже при общих качественных представлениях видно, что поведение электронов в поле одного ядра (в атоме) и поведение электронов в поле двух ядер (химическая связь) — две большие разницы, которые качественно разные. Поэтому, для описания химической связи предлагается ввести понятие молекулярной орбитали (МО) именно для химической связи [77].

Стоит отметить, что процесс измерения в квантовой механике оказывает

влияние на квантовую систему (например, на измеряемый электрон), и это влияние нельзя сделать сколь угодно малым при заданной точности измерения. Если бы даже наши возможности были безграничны (могли бы произвести “нулевое” возмущение микрообъекта при измерении), это ничего бы не изменило, так как такова природа микромира. Чем точнее измерение, тем сильнее будет возмущение. Это свойство измерений логически связано с тем, что динамические характеристики электрона появляются только в результате самого измерения (у электрона нет траектории, потому что у него нет координаты без измерения, если бы электрон имел определенную координату в определенный момент времени, это означало бы, что он имеет траекторию, но это не так) [76]. Строго говоря, микрочастице нельзя приписать динамические характеристики, так как квантовый объект (например, электрон) не является корпускулой, а имеет корпускулярно-волновую природу. Если бы возмущения измерения на микрообъекте можно было сделать сколь угодно малыми, это означало бы, что измеряемая величина имеет определенное значение сама по себе, независимо от измерения. Но это запрещает принцип неопределенности Гейзенберга, а это как раз и есть следствие корпускулярно-волнового дуализма (микрочастица не корпускула!; а значит, не имеет траектории, а значит, и динамических характеристик без измерений).

Но если рассматривать измерение координат электрона, то в пределах применимости квантовой механики всегда можно измерить координаты электрона с любой точностью (электрон взаимодействует с “классическим” прибором при измерении, наблюдатель отсутствует).

Для дальнейшего анализа химической связи рассмотрим комптоновскую длину волны электрона:

$$\lambda c.e. = h/(me*c) = 2.4263*10^{(-12)}\ m$$

Комптоновская длина волны электрона эквивалентна длине волны фотона, энергия которого равна энергии покоя самого электрона (стандартный вывод приведен ниже):

$$\lambda = h / (m*v), \quad E = h * \gamma, \quad E = me * c^2, \quad c = \gamma * \lambda, \quad \gamma = c / \lambda$$

$$E = h * \gamma, \quad E = h * (c/\lambda) = me * c^2, \quad \lambda c.e. = h / (me*c)$$

где λ — длина волны Луи де Бройля, me — масса электрона, c, γ — скорость и частота света, h — постоянная Планка.

Более интересно рассмотреть, что происходит с электроном в области с линейными размерами, меньшими комптоновской длины волны электрона. Согласно неопределенности Гейзенберга в этой области мы имеем квантово-механическую неопределенность импульса не менее m*c и квантово-механическую неопределенность энергии не менее $me * c^2$:

$$\Delta p \geq me * c \quad \text{and} \quad \Delta E \geq me * c^2$$

что достаточно для рождения виртуальных электрон-позитронных пар. Поэтому в такой области электрон уже нельзя рассматривать как "точечный объект", так как он (электрон) часть своего времени проводит в состоянии "электрон + пара (позитрон + электрон)". В результате изложенного электрон на расстояниях, меньших комптоновской длины, является системой с бесконечным числом степеней свободы и его взаимодействие должно описываться в рамках квантовой теории поля. Самое главное, переход в промежуточное состояние "электрон + пара (позитрон + электрон)" осуществляется за время ~ λc.e. / c

$$\Delta t = \lambda c.e. / c = 2.4263 * 10^{(-12)} / (3*10^8) = 8.1 * 10^{(-20)}\ s$$

Теперь попробуем использовать все вышеизложенное для описания химической

связи, используя теорию относительности Эйнштейна и принцип неопределенности Гейзенберга. Для этого сделаем одно допущение: предположим, что длина волны электрона на боровской орбите (атома водорода) равна такой же комптоновской длине волны электрона, но в другой системе отсчета, и в результате возникает в 137 раз большая длина волны Комптона (из-за эффектов теории относительности):

$$\lambda c.e. = h / (me*c) = 2.4263 * 10^{(-12)}\ m$$

$$\lambda b. = h / (me*v) = 2 * \pi * R = 3.324\ Å$$

$$\lambda b. / \lambda c.e. = 137$$

где R = 0.529 Å — боровский радиус.

Поскольку длина волны де Бройля в атоме водорода (по Бору) в 137 раз больше комптоновской длины волны электрона, то вполне логично предположить, что энергия взаимодействия будет в 137 раз слабее (чем больше длина волны фотона, тем меньше частота, а значит и энергия). Отметим, что 1/137.036 — постоянная тонкой структуры, фундаментальная физическая постоянная, характеризующая силу электромагнитного взаимодействия, была введена в науку в 1916 году немецким физиком Арнольдом Зоммерфельдом как мера релятивистских поправок при описании атомных спектров в рамках теоретической модели атома Н. Бора (поэтому ее также называют константой Зоммерфельда) [78, 79].

Для описания химической связи воспользуемся принципом неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x * \Delta p \geq \hbar/2$$

С учетом ослабления энергии взаимодействия в 137 раз принцип неопределенности Гейзенберга можно записать в виде:

$$\Delta x * \Delta p \geq (\hbar*137)/2$$

Согласно последнему уравнению квантово-механическая неопределенность импульса электрона в химической связи должна быть не менее me*c, а квантово-механическая неопределенность энергии не менее me*c^2, что также должно быть достаточно для образования виртуальных электрон-позитронных пар. Поэтому в области химической связи в данном случае электрон нельзя рассматривать как "точечный объект", так как он (электрон) часть своего времени будет находиться в состоянии "электрон + пара (позитрон + электрон)", и поэтому его взаимодействие следует описывать в рамках квантовой теории поля.

Такой подход позволяет объяснить, как в случае многоэлектронных химических связей (двухэлектронных, трёхэлектронных и т. д.) преодолевается отталкивание между электронами: поскольку химическая связь фактически представляет собой "кипящую массу" электронов и позитронов, виртуальные позитроны "помогают" преодолеть отталкивание между электронами. Этот подход предполагает, что химическая связь фактически является замкнутым пространственным мешком (потенциальной ямой в энергетическом смысле), в котором происходит "кипение" реальных электронов, а также виртуальных позитронов и электронов, причем "объем" этого потенциального мешка равен реальному "объему" химической связи, а также пространственной мере квантово-механической неопределенности положения электрона.

Строго говоря, при таком рассмотрении электрон уже не имеет определенной энергии, импульса, координат и уже не является "точечной частицей", а фактически занимает "весь объем" химической связи. Можно утверждать, что в химической связи

отдельный электрон обезличивается и теряет свою индивидуальность, фактически его не существует, а есть “кипящая масса” реальных электронов и виртуальных позитронов и электронов, которые флуктуациями сменяют друг друга. То есть, химическая связь — это фактически отдельная частица, как уже говорилось, полувиртуальная частица. Более того, этот подход может быть распространен на структуру элементарных частиц, таких как электрон или позитрон: элементарная частица в этом рассмотрении — это флуктуирующий вакуум, замкнутый в некоторый пространственный мешок, являющийся потенциальной ямой для этих флуктуаций.

Особо стоит отметить, что в этом рассмотрении электроны являются сильно взаимодействующими частицами, и поэтому принцип Паули неприменим к химической связи (подробнее смотри раздел “Принцип запрета Паули и химическая связь”) и не запрещает наличие тех же трёхэлектронных связей с кратностью 1.5.

Сказанное легко продемонстрировать на примере химической связи длиной 1 Å. Тогда длина волны де Бройля записывается в виде (длина химической связи $L = 2*\Delta x$):

$$\lambda = 2*\pi*\Delta x$$

а принцип неопределенности Гейзенберга принимает вид:

$$\Delta x * \Delta p \geq (\hbar*137*2*\pi)/2$$

из чего получаем:

$$L * \Delta p \geq \hbar*137*2*\pi$$

где L — длина химической связи, а Δp — квантово-механическая неопределенность импульса каждого электрона в данной химической связи.

Отсюда получаем формулу для определения неопределенности импульса в химической связи:

$$\Delta p \geq (\hbar*137*2*\pi)/L$$

Произведя необходимые вычисления для длины 1 Å, получим:

$$\Delta p \geq (\hbar*137*2*\pi)/10^{-10}$$

$$\Delta p \geq 9.078*10^{-22}\ kg*m/s$$

То есть, неопределенность в импульсе больше m_e*c ($m_e*c = 2.73*10^{-22}$ кг*м/с) (понятно, что неопределенность скорости электрона будет больше скорости света), что и должно быть исходя из наших предположений.

6.11. Принцип запрета Паули и химическая связь.

Принцип запрета Паули — это фундаментальный принцип квантовой механики, утверждающий, что два или более одинаковых фермиона (частицы с полуцелым спином) не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии. Вольфганг Паули, швейцарский физик-теоретик, сформулировал этот принцип в 1925 году [80]. В химии именно принцип запрета Паули часто рассматривают как запрет на существование трёхэлектронных связей с кратностью 1.5, но можно показать, что принцип запрета Паули не запрещает существование трёхэлектронных связей. Для этого более подробно проанализируем сам принцип запрета Паули.

Согласно принципу запрета Паули в системе, состоящей из одинаковых фермионов, две (или более) частицы не могут находиться в одинаковых состояниях [81]. Соответствующие формулы волновых функций и определения приведены в ссылке (это стандартное рассмотрение фермионной системы), но мы сконцентрируем внимание на выводе: “...Конечно, в такой формулировке принцип запрета Паули применим только к системам слабо взаимодействующих частиц, когда можно говорить (хотя бы приблизительно о состояниях отдельных частиц)” [81]. То есть, принцип

запрета Паули применим только к слабо взаимодействующим частицам, когда можно говорить о состояниях отдельных частиц.

Но если вспомнить, что любая классическая химическая связь образуется между двумя ядрами (это принципиальное отличие от атомных орбиталей), которые каким-то образом “натягивают” друг на друга электроны, то логично предположить, что при образовании химической связи, электроны уже нельзя рассматривать как слабо взаимодействующие частицы. Это предположение подтверждается введенным ранее представлением о химической связи как об отдельной полувиртуальной частице (естественно, составляющая “часть” частицы, не может быть слабо взаимодействующей).

Представления о химической связи, данные в главе “Принцип неопределенности Гейзенберга и химическая связь”, категорически отвергают утверждения о химической связи как о системе слабо взаимодействующих электронов. Наоборот, из вышеприведенного описания следует, что в химической связи электроны “теряют” свою индивидуальность и “заселяют” всю химическую связь, то есть, электроны в химической связи “взаимодействуют максимально возможно”, что прямо указывает на неприменимость принципа запрета Паули к химической связи. Более того, квантово-механическая неопределенность импульса и координаты, по сути, строго указывает на то, что в химической связи электроны представляют собой систему “максимально” сильно взаимодействующих частиц, а вся химическая связь представляет собой отдельную частицу, в которой нет места для понятия “индивидуального” электрона, его скорости, координаты, энергии и тому подобного описания. Это в корне неверно. Химическая связь представляет собой отдельную частицу, называемую нами

“полувиртуальной частицей”, это составная частица, состоящая из отдельных электронов (сильно взаимодействующих), пространственно расположенных между ядрами.

Таким образом, введение трёхэлектронной связи с кратностью 1.5 оправданное с химической точки зрения (просто объясняет строение молекулы бензола, ароматичность, строение органических и неорганических веществ и др.), подтверждается принципом запрета Паули и логическим допущением о химической связи как системе сильно взаимодействующих частиц (фактически отдельной полувиртуальной частицы) и, как следствие, неприменимость принципа запрета Паули к химической связи.

7. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕЗОНАНСНОЙ ТЕОРИИ Л. ПОЛИНГА.

7.1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

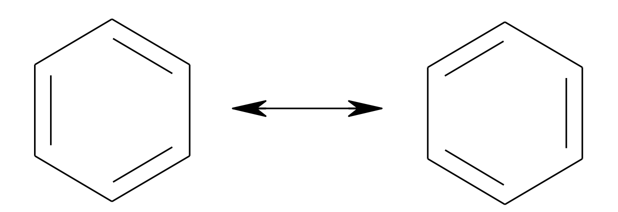
Основу математического аппарата квантовой механики составляет утверждение, что состояние квантовой системы может быть описано некоторой функцией координат $\psi(q)$, называемой волновой функцией (квадрат модуля этой функции определяет распределение вероятностей значений координат) [76, стр. 19-21]. В резонансной теории Л. Полинга [73, стр. 413, 128-157, 408-416; 8, стр. 47-49] волновая функция ψ используется для описания распределения электронов в молекулах и особенно показателен пример молекулы бензола. Поэтому резонансную теорию (на примере молекулы бензола) можно анализировать с точки зрения квантовой механики, используя принцип квантовой суперпозиции.

Например, рассмотрим два квантовых состояния (реально существующих),

описываемых волновыми функциями $\psi 1$ и $\psi 2$. Из принципа суперпозиции [76, стр. 21] следует, что их линейная комбинация ($\psi 3 = C1\psi 1 + C2\psi 2$) будет третьим квантовым состоянием (тоже реально существующим), которое будет описываться волновой функцией $\psi 3$. Что это значит? Дело в том, что измерение некоторой физической величины d в состоянии $|\psi 1>$ даст d1, а измерение значения d в состоянии $|\psi 2>$ даст d2. Когда реализуется третье квантовое состояние $|\psi 3>$, то при измерении физической величины квантовая система будет принимать значения d1 и d2 с вероятностями соответственно $|C1|^2$ и $|C2|^2$. То есть, в квантовом состоянии $|\psi 3>$, когда у нас будет много измерений, мы получим иногда значение d1, а иногда d2 (с определенной известной частотой). Но, именно этого в теории резонанса быть не может.

Для простоты и удобства рассмотрим резонанс только двух структур Кекуле (резонансные структуры), исключая структуры Дьюара. Тогда в теории резонанса предполагается, что $|\psi 1>$ — это квантовое состояние 1, которое описывает резонансную структуру 1, а $|\psi 2>$ — это квантовое состояние 2, которое описывает резонансную структуру 2.

Волновые функции $\psi 1$ и $\psi 2$ для резонансных структур 1 и 2 (структуры Кекуле, see scheme 66):



Scheme 66

Линейная комбинация ($\psi 3 = C1\psi 1 + C2\psi 2$) представляет собой третье квантовое

состояние |ψ3>, которое описывается волновой функцией ψ3 и будет описывать реальную молекулу бензола (резонансный гибрид). Коэффициенты C1 и C2 будут определять вклады резонансных структур (структуры Кекуле, для нашего случая C1/C2 = 1, |C1|^2 = |C2|^2 = 0.5) в реальной молекуле бензола (резонансный гибрид), которая не может быть описана отдельными резонансными структурами. Важно отметить, что молекула бензола действительно реальна и уникальна, и она не может иметь дискретного описания. То есть, при измерениях мы никогда не “увидим” то одну молекулу Кекуле (резонансная структура 1), то другую (резонансная структура 2) - а это прямо противоречит принципу квантовой суперпозиции. Более того, принятые в теории резонанса структуры Кекуле (резонансные структуры), являются идеальными структурами, которых в действительности не существует, поскольку у них все связи равны, и это несмотря на чередование одинарных и двойных C—C связей, которые в реальности имеют разную длину. Поэтому, принцип квантовой суперпозиции (для теории резонанса) не выполняется даже для квантовых состояний |ψ1> и |ψ2>, поскольку резонансные структуры не являются реальными, и никакую физическую величину (реальную) мы не сможем измерить.

Если же в качестве резонансных структур взять настоящие “искривленные” структуры Кекуле с разной длиной связей, то резонансная теория не имеет смысла, так как при переходе от одной структуры к другой должны изменятся межъядерные расстояния. Но, тогда ко всем трем квантовым состояниям применим принцип квантовой суперпозиции (для |ψ1> и |ψ2> это очевидно, а для |ψ3> будет сначала одна “искривленная” структура Кекуле, затем другая, и т.п., вклад 50 : 50). Фактически длины связей не изменяются, поэтому для химии это неприменимо.

Особо отметим, что резонансные структуры (структуры Кекуле с одинаковыми С-С связями) не являются электронными таутомерами. Молекула реального бензола уникальна и никакой таутомерии не существует. Неверно представлять молекулу бензола в виде переходов между электронными таутомерами (электроны в бензоле не мигрируют от одной связи к другой). Существует единая молекула бензола, которая имеет постоянное распределение электронов во времени и не может быть представлена дискретным описанием. Поэтому, в теории резонанса принято, что каждая резонансная структура вносит определенный вклад в реальную молекулу (резонансный гибрид) (обычно химики определяли вклад "на глаз"). А третье квантовое состояние $|\psi 3>$ описывает реальную молекулу бензола, которая представляет собой нечто среднее между резонансными структурами (вспомним вклад каждой резонансной структуры в реальную структуру (резонансный гибрид)).

7.2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

На примере молекулы бензола показано, что принцип квантовой суперпозиции, а значит, и квантовая механика в целом находятся в непреодолимом противоречии с теорией резонанса. Поэтому, предположение о том, что реальная молекула бензола (резонансный гибрид), представляет собой нечто среднее между резонансными структурами, является гениальным химическим предположением, хотя и не строгим с точки зрения квантовой механики, но позволившим качественно и количественно описать молекулу бензола, которая не может быть представлена одной формулой. Этот пример наглядно показывает, что в фундаментальных вопросах химия не сводится к физике, здесь есть своя "химическая" изюминка. И тем не менее, та же теория резонанса Л. Полинга буквально изменила химию, оказала глубокое влияние на умы

химиков (я уже не говорю о педагогическом воздействии теории резонанса), и уже давно нет учебников по органической химии, где нет теории резонанса. Тем не менее, следует отметить, что при усложнении молекулы (пиридин, нафталин, антрацен и т. д.) количественные расчеты усложняются (для правильного расчета нафталина необходимо учитывать около 40 резонансных структур) и поэтому стали использовать метод МО.

8. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДА МО И МЕТОДА ВС С ПОЗИЦИИ ПКС.

8.1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Основу математического аппарата квантовой механики составляет утверждение, что состояние квантовой системы может быть описано некоторой функцией координат ψ(q), называемой волновой функцией (квадрат модуля этой функции определяет распределение вероятностей значений координат) [76, стр. 19-21]. Метод молекулярных орбиталей как и метод валентных схем [82; 8, стр. 17-18] используют волновую функцию ψ для описания поведения электронов в атомах и молекулах. Поэтому и метод МО и метод ВС можно проанализировать с помощью принципа квантовой суперпозиции. Для этого вспомним принцип квантовой суперпозиции [83, стр. 1]:

“Например, рассмотрим два квантовых состояния (реально существующих), описываемых волновыми функциями ψ1 и ψ2. Из принципа суперпозиции [76, стр. 21] следует, что их линейная комбинация ($\psi 3 = C_1\psi 1 + C_2\psi 2$) будет третьим квантовым состоянием (тоже реально существующим), которое будет описываться

волновой функцией ψ_3. Что это значит? Дело в том, что измерение некоторой физической величины d в состоянии $|\psi_1\rangle$ даст d_1, а измерение значения d в состоянии $|\psi_2\rangle$ даст d_2. Когда реализуется третье квантовое состояние $|\psi_3\rangle$, то при измерении физической величины квантовая система будет принимать значения d_1 и d_2 с вероятностями соответственно $|C_1|^2$ и $|C_2|^2$. То есть, в квантовом состоянии $|\psi_3\rangle$, когда у нас будет много измерений, мы получим иногда значение d_1, а иногда d_2 (с определенной известной частотой)…”.

Необходимо также отметить, что так как теория резонанса Л. Полинга есть частным случаем теории ВС, то вывод сделанный о непреодолимом конфликте теории резонанса с принципом квантовой суперпозиции [83] можно перенести и на теорию ВС. В методе валентных схем волновые уравнения также как и в теории резонанса записывают для каждой из возможных электронных структур молекулы [8, стр. 17-18] (каждую из них называют канонической структурой) и полную функцию ψ получают суммированием всех мыслимых функций с соответствующими весовыми коэффициентами:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \ldots$$

где ψ_1, ψ_2, ψ_3 — это волновые функции канонических структур.

В расчетах по методу молекулярных орбиталей волновую функцию представляют линейной комбинацией перекрывающихся атомных орбиталей [8, стр. 17-18] (сокращенно МО ЛКАО):

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

где ψ_1, ψ_2 — волновые функции атомных орбиталей, а C_1, C_2 — представляют их весовые коэффициенты.

Но тогда очевидно, что и метод МО и метод ВС противоречат принципу квантовой суперпозиции. Так как реальная молекула в методе ВС будет описываться дискретным набором канонических структур, что не соответствует существованию единой реальной молекулы. Аналогично в методе МО молекулярная орбиталь будет описана дискретным набором АО, что так же не соответствует положениям теории МО. Далее проведем более подробный анализ теории ВС и теории МО.

Для более подробного анализа необходимо учесть один нюанс. Для этого рассмотрим квантовую систему состоящую из двух частей. Предположим, что состояние этой системы задано так, что каждая из частей описана полным образом. Тогда можно утверждать [76, стр. 21], что вероятности координат q_1 первой части независимы от вероятностей координат q_2 второй части, и поэтому распределение вероятностей для системы в целом должно быть равно произведению вероятностей для ее частей. Это значит, что волновая функция $\psi_{12}(q_1, q_2)$ системы может быть представлена в виде произведения волновых функций $\psi_1(q_1)$ и $\psi_2(q_2)$ ее частей:

$$\psi_{12}(q_1, q_2) = \psi_1(q_1) * \psi_2(q_2)$$

Необходимо отметить, что если обе части не взаимодействуют друг с другом, то такое соотношение между волновыми функциями системы и ее частей сохранится и в будущие моменты времени:

$$\psi_{12}(q_1, q_2, t) = \psi_1(q_1, t) * \psi_2(q_2, t)$$

Поэтому в квантовой химии при рассмотрении молекул в приближении независимых частиц многоэлектронная волновая функция должна иметь вид произведения одноэлектронных волновых функций [82, стр. 212]. Но сконструировать такую молекулярную волновую функцию можно двумя способами:

1. В методе МО выбирают произведение членов, которые сами являются линейными комбинациями одноэлектронных волновых функций:

$$\psi MO = \psi MO_1 * \psi MO_2$$

$$\psi MO_1 = C_1\psi AO\ A(1) + C_2\psi AO\ B(1)$$

$$\psi MO_2 = C_1\psi AO\ A(2) + C_2\psi AO\ B(2)$$

2. В методе ВС выбирают линейную комбинацию членов, каждый из которых является произведением одноэлектронных волновых функций:

$$\psi VB = C_1\psi AO\ A(1) * \psi AO\ B(2) + C_2\psi AO\ A(2) * \psi AO\ B(1)$$

Проанализируем данные уравнения более подробно. Начнем с метода МО.

$$\psi MO = \psi MO_1 * \psi MO_2$$

$$\psi MO_1 = C_1\psi AO\ A(1) + C_2\psi AO\ B(1)$$

$$\psi MO_2 = C_1\psi AO\ A(2) + C_2\psi AO\ B(2)$$

В теории МО делается одно принципиальное допущение [8, стр. 17-18], что волновая функция одноэлектронной молекулярной орбитали $\psi_{мо}$ есть линейная комбинация одноэлектронных атомных орбиталей отдельных атомов (для двухатомной молекулы А-В, ψA(AO) и ψB(AO)):

$$\psi MO = C_1\psi A\ (AO) + C_2\psi B\ (AO)$$

Для примера рассмотрим первое квантовое состояние электрона которое представляет собой этот электрон находящийся на атомной орбитали атома А и которое описывается волновой функцией ψAO A(1). Второе квантовое состояние этого же электрона будет представлять собой данный электрон находящийся на атомной орбитали атома В и которое описывается волновой функцией ψAO B(1). Из принципа квантовой суперпозиции однозначно следует, что и их линейная комбинация

$$\psi 3 = C_1\psi AO\ A(1) + C_2\psi AO\ B(1)$$

будет третьим квантовым состоянием, которое будет описываться волновой функцией ψ3. По допущению метода МО их линейная комбинация будет представлять собой молекулярную орбиталь. Но это прямо противоречит принципу квантовой суперпозиции. Исходя из этого уравнения

$$\psi 3 = C_1\psi AO\ A(1) + C_2\psi AO\ B(1)$$

и согласно принципу квантовой суперпозиции, когда реализуется третье квантовое состояние |ψ3> (которое описывается волновой функцией ψ3), то при измерении физической величины, например энергии орбитали, квантовая система будет принимать значения E_1 (энергия атомной орбитали атома А) и E_2 (энергия атомной орбитали атома В) с частотой соответственно $|C_1|^2$ и $|C_2|^2$, то есть она будет иметь дискретное описание. При измерении энергии данной орбитали, мы иногда будем регистрировать значение E_1, а иногда значение E_2. Но это прямо противоречит идеи метода МО, так как должна образовываться одноэлектронная МО с энергией ниже (если это связующая МО) чем энергии отдельных АО (по идеи метода МО ЛКАО из двух АО образуются две МО, причем одна МО с пониженной энергией, а другая МО с повышенной энергией). Но принцип квантовой суперпозиции это запрещает. При линейной комбинации одноэлектронных атомных орбиталей, мы не сможем получить “новое качество” то есть одноэлектронную молекулярную орбиталь, а будем иметь спектр АО.

Анализ второго уравнения

$$\psi MO_2 = C_1\psi AO\ A(2) + C_2\psi AO\ B(2)$$

в котором рассматривается линейная комбинация одноэлектронных атомных

орбиталей атомов A и B полностью аналогична вышесказанному. Поэтому теория МО также как и теория ВС находится в непреодолимом противоречии с принципом квантовой суперпозиции.

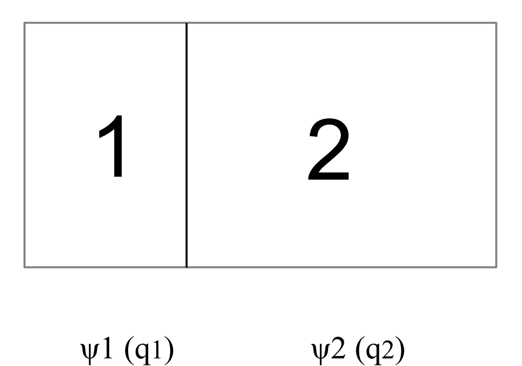
Теперь проанализируем метод ВС.

Как уже упоминалось выше, в методе ВС выбирают линейную комбинацию членов, каждый из которых является произведением одноэлектронных волновых функций. Так для двухатомной молекулы A-B (например молекулы водорода) мы получим следующее уравнение:

$$\psi VB = C_1\psi AO\ A(1) * \psi AO\ B(2) + C_2\psi AO\ A(2) * \psi AO\ B(1)$$

В правой части этого уравнения первый член (C1ψAO A(1) * ψAO B(2)) описывает квантовую систему которая состоит из двух частей. Первая часть этой системы представляет атом A с первым (1) электроном на атомной орбитали (атома A), вторая часть представляет атом B с вторым (2) электроном на атомной орбитали (атома B). Второй член (C2ψAO A(2) * ψAO B(1)) описывает квантовую систему, когда электроны 1 и 2 поменялись местами. И далее в квантовой химии постулируется возникновение за счет этих обменов между электронами обменного взаимодействия, которое и приводит к образованию соответствующей молекулы (в нашем случае молекулы водорода). Более того, данным членам ставятся в соответствие канонические структуры. Для дальнейшего рассмотрения необходимо вспомнить как выражается волновая функция квантовой системы состоящей из двух частей. Рассмотрим квантовую систему изображенную на рисунку и состоящую из двух частей 1 и 2 (scheme 67).

Scheme 67



$\psi 1\ (q_1)$ $\psi 2\ (q_2)$

В квантовой механике [76, стр. 21] показано, что волновая функция $\psi 12\ (q1,\ q2)$ системы может быть представлена в виде произведения волновых функций $\psi 1\ (q1)$ и $\psi 2\ (q2)$ ее частей:

$$\psi 12\ (q_1,\ q_2) = \psi 1\ (q_1) * \psi 2\ (q_2)$$

А теперь посмотрим на члены уравнения (из метода ВС):

$$\psi VB = C_1 \psi AO\ A(1) * \psi AO\ B(2) + C_2 \psi AO\ A(2) * \psi AO\ B(1)$$

Рассмотрим, например, первый член:

$$C_1 \psi AO\ A(1) * \psi AO\ B(2)$$

Мы видим произведение одной волновой функции, которая описывает одноэлектронную атомную орбиталь атома А на другую волновую функцию, которая описывает одноэлектронную атомную орбиталь атома В. То есть это произведение двух волновых функций $\psi AO\ A(1) * \psi AO\ B(2)$ описывает систему двух атомов А и В с первым (1) и вторым (2) электронами на соответствующих атомных орбиталях. Особо отметим, что именно систему двух изолированных атомов, но не молекулу.

Аналогично второй член:

$$C_2 \psi AO\ A(2) * \psi AO\ B(1)$$

описывает систему двух атомов А и В со вторым (2) и первым (1) электронами на

соответствующих атомных орбиталях (электроны поменялись местами).

Поэтому, приписывать какому-либо члену (или сумме членов) каноническую структуру не совсем корректно, так как описание двух изолированных атомов это не есть описание молекулы, которая образовалась с этих двух атомов. Перестановки электронов также ничего существенно не меняют, так как два атома остаются двумя атомами, в которых электроны поменялись местами. Два атома это всего только два изолированных атома, но не молекула. Так если мысленно "разместить рядом" два атома водорода, то расстояние между ядрами будет 1.06 Å (два боровских радиуса), а длина связи в молекуле водорода составляет 0.74 Å, что подтверждает то (что для химиков очевидно), что нельзя систему из двух изолированных атомов (количество атомов роли не играет) рассматривать как каноническую структуру.

Поэтому при описании молекулы в методе ВС с помощью соответствующих уравнений (и как следствие канонических структур) химическая связь попросту "терялась". Более того, приписывание членам соответствующего уравнения канонических структур противоречит квантовой механике, а если точнее, то описанию квантовой системы состоящей из нескольких частей.

Химическая связь также "терялась" и при описании методом МО. Это легко понять, если в соответствующие уравнения свести к единому и раскрыть скобки:

$$\psi MO = \psi MO_1 * \psi MO_2$$

$$\psi MO_1 = C_1 \psi AO\ A(1) + C_2 \psi AO\ B(1)$$

$$\psi MO_2 = C_1 \psi AO\ A(2) + C_2 \psi AO\ B(2)$$

То есть мы имеем:

$$\psi MO = \psi MO_1 * \psi MO_2 = (C_1 \psi AO\ A(1) + C_2 \psi AO\ B(1)) * (C_1 \psi AO\ A(2) + C_2 \psi AO\ B(2))$$

Если мы раскроем скобки, то мы получим члены аналогичные членам уравнения из метода ВС. Поэтому чтобы “восстановить” химическую связь в соответствующих уравнениях и исключить несоответствие принципу квантовой суперпозиции необходимо МО не выражать через линейную комбинацию АО, а постулировать существование МО как нового фундаментального качества, которое описывает конкретную химическую связь и не выводится с более простых структурных элементов. Тогда мы “возвратим” в расчетные методы химическую связь и возможно существенно упростим квантово-химические расчеты. Это связано с тем, что энергии химических связей хорошо известны, а так как МО будет описывать химическую связь (и энергия химической связи известна), то легко будет вычислить энергию МО просто отняв от энергии АО энергию химической связи.

Поскольку химическая связь это результат взаимодействия фермионов а они взаимодействуют [84] согласно правилу Хюккеля (4n + 2) (или 2n, где n - непарное) то мы сможем схематично изобразить молекулярные орбитали аналогично атомным орбиталям.

Количество электронов согласно правилу Хюккеля будет: 2, 6, 10, 14, 18, …

Соответственно молекулярные орбитали химической связи обозначим так:

MO(s) - молекулярная s-орбиталь, 1 ячейка, максимально может вместить 2 электрона.

MO(p) - молекулярная p-орбиталь, 3 ячейки, максимально может вместить 6 электронов.

MO(d) — молекулярная d-орбиталь, 5 ячеек, максимально может вместить 10 электронов.

MO(f) - молекулярная f-орбиталь, 7 ячеек, максимально может вместить 14 электронов.

MO(g) - молекулярная g-орбиталь, 9 ячеек, максимально может вместить 18 электронов.

Тогда обычная одинарная связь будет описываться молекулярной s-орбиталью (MO(s)).

Для описания двойной связи нам необходимо будет принять, что она образуется из

двух эквивалентных одинарных связей (как и указывал Л. Полинг [68]), и описывается тогда двумя молекулярными s-орбиталями (2 MO(s)).

Тройная связь будет описываться молекулярной p-орбиталю (MO(p)), тогда все 6 электронов тройной связи займут одну молекулярную p-орбиталь, что очень хорошо объясняет отличие ацетилена от этилена (имеется ввиду C-H кислотность).

В бензоле 18 электронная циклическая система сможет занять одну молекулярную g-орбиталь (MO(g)).

Для описания молекул еще необходимо ввести понятие молекулярной орбитали неподеленной пары, обозначим ее так: MO (uns), на которой смогут размещаться электроны неподеленной пары атома, неспаренные электроны и т.п.

Тогда для описания молекулы необходимо будет вычислить волновую функцию которая будет равна произведению всех волновых функций химических связей и всех волновых функций неподеленных пар:

$$\psi MO = \psi MO(s1) * \psi MO(p) * \psi MO(s2) * \psi MO(uns) * \psi MO(uns2) \ldots$$

Волновые функции, которые описывают химические связи и неподеленные пары подбираются используя математическую целесообразность.

8.2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

С помощью принципа квантовой суперпозиции проанализированы метод MO и метод BC и показано, что они находятся в противоречии с квантовой механикой. Также используя квантово-механическое описание системы состоящей из нескольких частей показано, что приписывание членам уравнения из BC канонических структур является некорректным. И поэтому и метод MO, и метод BC описывали не молекулы с химическими связями, а фактически ансамбли (множества) независимых атомов (из

которых состояли описываемые молекулы). То есть, в квантово-химических расчетах химическая связь “терялась”. Поэтому, чтобы “ввести” химическую связь в расчеты и избежать конфликта с квантовой механикой предложено постулировать существование МО как нового фундаментального качества, которое описывает конкретную химическую связь и не выводится с более простых структурных элементов.

9. Примечания о химической связи.

Если рассматривать образование химической связи (одноэлектронной, многоэлектронной) строго теоретически, то трудно понять причину образования химической связи. Здесь есть несколько проблем:

1. При образовании химической связи, когда область “существования” электронов фактически уменьшается по сравнению с исходными АО (“объем” химической связи (МО) много меньше “объема” соответствующих АО, это подчеркивал Л. Полинг, иными словами, функция распределения электронов в двухатомной молекуле гораздо более концентрированная, чем в случае атомов), отталкивание между электронами неизбежно должно значительно возрастать. И тогда по закону Кулона (F=f(1/r^2)) это отталкивание не может быть никак скомпенсировано. Это отмечает и Л. Полинг, и мы предполагаем [84, стр. 88 — 90], что он поэтому анализировал взаимодействие атома водорода и протона во всем диапазоне длин (допустил, что атом водорода и H+ сохраняются при сближении) и показал, что связь в этом случае не образуется (поскольку нет обменного взаимодействия или резонанса Полинга). Это фактически показало, что даже одноэлектронную связь нельзя объяснить только электромагнитным взаимодействием (то есть классический подход), а если перейти к многоэлектронной связи (двухэлектронной связи, трёхэлектронной связи, и т. д.) и учесть отталкивание между связывающими электронами, становится очевидным, что классическое объяснение (электромагнитный подход) не может дать даже качественного объяснения причины образования химической связи. Отсюда неизбежно следует, что причина образования химической связи может быть объяснена только квантовой механикой. Причем химическая связь есть “чистый” квантово-

механический эффект, в принципе на это строго указывает обменное взаимодействие, введенное квантовой механикой, но не имеющее физического обоснования, то есть, обменное взаимодействие есть чисто формальный, математический подход, что позволяет получить хоть какие-то результаты. Тот факт, что обменное взаимодействие не имеет физического смысла, может быть подтвержден тем, что обменный интеграл существенно зависит от выбора базисных волновых функций (точнее, интеграла перекрывания базисных функций), и поэтому при выборе определенной основы, он может быть меньше по модулю и даже менять знак на обратный, что означает, что два атома могут не притягиваться, а отталкиваться. Кроме того, обменное взаимодействие по определению не может быть применено к одноэлектронной связи, так как нет интеграла перекрывания, поскольку у нас один электрон (но резонанс Полинга можно применить для объяснения одноэлектронной связи).

2. Кроме того, используя теорию относительности А. Эйнштейна, можно показать, что при движении электронов поле в молекуле по определению не может быть консервативным полем [84, стр. 90 — 93]. При описании поведения электронов в атомах или молекулах часто (точнее почти всегда) предполагают, что движение электронов происходит в усредненном консервативном поле. Но это в корне неверно (исходя из теории относительности), и поэтому дальнейшие предположения не являются теоретически строгими. Более того, этот случай (применение теории относительности к химической связи) прямо указывает на то, что объяснить причину образования химической связи можно только используя совместно квантовую механику и теорию относительности А. Эйнштейна, что мы и попытаемся сделать [84, стр. 93 - 103].

3. Также особо стоит отметить, что при анализе принципа Паули [84, стр. 104 - 105] оказалось, что он неприменим к химическим связям, так как принцип Паули применим только к системам слабо взаимодействующих частиц (фермионов), когда можно говорить (хотя бы приблизительно, о состояниях отдельных частиц). Отсюда неизбежно следует, что принцип Паули не запрещает существование трёхэлектронных связей с кратностью 1.5, что имеет очень важное теоретическое и практическое значение для химии. В химии введена трёхэлектронная связь с кратностью 1.5, на основании которой легко объяснить строение молекулы бензола и многих органических и неорганических веществ [1, 4].

4. Показано [77, 83], что основное предположение метода молекулярных орбиталей (а именно, что молекулярная орбиталь может быть представлена в виде линейной комбинации перекрывающихся атомных орбиталей) вступает в непреодолимое противоречие с принципом квантовой суперпозиции. Показано также, что описание квантовой системы, состоящей из нескольких частей (принятое в квантовой механике), фактически запрещает в методе ВС приписывать членам уравнения соответствующие канонические структуры.

5. Смотри стр. 7 – 8 [77].

“...Поэтому для “восстановления” химической связи в соответствующих уравнениях и исключения противоречия с принципом квантовой суперпозиции необходимо не выражать МО в членах линейной комбинации АО, а постулировать существование МО как нового фундаментального качества, которое описывает специфическую химическую связь и не является производным от более простых структурных элементов. Тогда мы “вернем” химическую связь в расчетные методы и, возможно,

значительно упростим квантово-химические расчеты. Это связано с тем, что энергия химических связей хорошо известна, а поскольку МО будет описывать химическую связь (а энергия химической связи известна), то будет легко рассчитать энергию МО, просто вычитая энергию химической связи из энергии АО.

Поскольку химическая связь является результатом взаимодействия фермионов и они взаимодействуют [5] по правилу Хюккеля (4n + 2) (или 2n, n - непарное), мы можем схематически изобразить молекулярные орбитали аналогично атомным орбиталям. Количество электронов по правилу Хюккеля будет: 2, 6, 10, 14, 18, …

Соответственно, молекулярные орбитали химической связи обозначаются так:

МО (s) - молекулярная s-орбиталь, 1 ячейка, может содержать до 2 электронов.

МО (p) - молекулярная p-орбиталь, 3 ячейки, может содержать до 6 электронов.

МО (d) - молекулярная d-орбиталь, 5 ячеек, может содержать 10 электронов.

МО (f) - молекулярная f-орбиталь, 7 ячеек, может содержать до 14 электронов.

МО (g) - молекулярная g-орбиталь, 9 ячеек, может содержать до 18 электронов.

Тогда обычная одинарная связь будет описываться молекулярной s-орбиталью (МО(s)). Для описания двойной связи нужно предположить, что она образована двумя эквивалентными одинарными связями (как указал Л. Полинг [6]), а затем описывать двумя молекулярными s-орбиталями (2 МО(s)).

Тройная связь будет описываться молекулярной p-орбиталью (МО(p)), тогда все шесть электронов тройной связи будут занимать одну молекулярную p-орбиталь, что очень хорошо объясняет разницу между ацетиленом и этиленом (имеется в виду С-Н кислотность).

В бензоле 18 - электронная циклическая система может занимать одну молекулярную

g-орбиталь (MO(g))...”.

Принимая во внимание приведенные выше рассуждения о химической связи, можно сказать, что современные представления о химической связи не могут быть строго теоретически верными, а скорее являются качественными с эмпирическими количественными расчетами. Используя квантовую механику, а именно принцип неопределенности Гейзенберга и теорию относительности А. Эйнштейна, можно объяснить причину образования химической связи [84, стр. 93 — 103] и понять, как электроны образуют химическую связь, и как происходит сам процесс связывания в молекуле. Следует отметить, что химическая связь – это фактически отдельная частица (фермион или бозон в зависимости от числа электронов), которую мы назвали полувиртуальной частицей [2, стр. 5 – 8], и которая существует неопределенно долго в конкретной молекуле.

Теперь рассмотрим теорию резонанса Л. Полинга и химическую связь с позиций теории резонанса.

Важно понимать, что в реальности резонансных структур не существует, а теория резонанса — это просто очень удобная и наглядная модель для описания бензола. Понятие “резонанс” (в теории резонанса Л. Полинга) не предполагает реально происходящего резонанса между структурами Кекуле, это просто хорошее название теории. Удачное, потому что ясно указывает на то, что при резонансе структур Кекуле образуется реальная молекула бензола, имеющая промежуточную между ними электронную структуру (структуры Кекуле). И самое главное, особо отмечу, что реальная структура бензола будет иметь энергию ниже энергии структур Кекуле (именно поэтому “теория резонанса” - это уменьшение энергии системы, а как

известно при реальном резонансе (как физический процесс), можно сказать происходит “выброс” энергии). Это относится и к химическим связям.

Теория резонанса Л. Полинга распространилась не только на бензол, но и на химические связи [73, стр. 13 – 33, 43 – 45, 50 – 60, 78 – 82, 128 – 161, 194 – 225, 232 – 247, 255 – 278], по сути, это был единственный системный подход к описанию химической связи. И несмотря на то, что в строго теоретическом плане (в рамках квантовой механики) теория резонанса противоречит принципу квантовой суперпозиции, идея резонанса (то есть, представления о реальном физическом процессе) как подход к изучению химической связи очень успешна и плодотворна. Поскольку именно представление о резонансе ясно указывает на то, что в образовании химической связи должна быть “изюминка”, то есть реальный физический процесс, приводящий к выделению энергии (энергии связи). Классическое, современное представление о химической связи фактически игнорирует физическое обоснование химической связи. Согласно современным представлениям, нет причин, по которым энергия должна выделяться при образовании химической связи. Наоборот, при концентрации электронов в межъядерной области, то есть при образовании химической связи, логично ожидать увеличения энергии системы (увеличивается кулоновское отталкивание между электронами). Более того, некоторые физики (или квантовые химики) вообще отрицают существование химической связи между двумя атомами и считают, что химическая связь является удачной для нефизиков концепцией связи атомов. Естественно, химики с этим категорически не согласны, хотя и понимают причины такого восприятия химической связи.

Стоит отметить, что Гейзенберг впервые использовал понятие резонанса в

квантовой механике для изучения квантовых состояний гелия [85].

Л. Полинг провел один год (1926 - 1927) в Европе, в альме матери квантовой механики. Фактически он изучал квантовую механику у А. Зоммерфельда (Мюнхен) и на семинарах Э. Шрёдингера (Цюрих), и великие физики, стоявшие у истоков квантовой механики, оказали на него глубокое влияние. После этой короткой (всего 1 год) командировки Л. Полинг понял, что только квантовая механика может быть теоретической основой для понимания химической связи. Более того, теперь очевидно, что физическая сущность, физическое обоснование различных процессов для него стали жизненно важными, поэтому в будущем родилась теория резонанса. Здесь необходимы некоторые пояснения.

В 20 - 30-е годы 20 века, после рождения квантовой механики, многие великие физики пытались решить проблему химической связи. Но все их попытки были неудачными, вернее, не очень успешными. Но это не следует воспринимать как провал, напротив, они четко обозначили проблему: если причина образования химической связи объясняется реальным физическим процессом (очевидно, так и должно быть), то приемлемое решение невозможно найти. Более того, создание методов МО и ВС, а по сути введение обменного взаимодействия в химию для объяснения химической связи, не решили этой проблемы, так как обменное взаимодействие не имеет физического смысла, это “чисто” формальный подход, и это хорошо известно в квантовой механике. Кроме того, и метод МО, и метод ВС, и, естественно, обменное взаимодействие противоречат принципу квантовой суперпозиции, то есть, самой квантовой механике [77, стр. 3 — 7]. И самое главное, эти формальные методы не содержат концептуальных идей решения проблемы химической связи.

Теория резонанса — это “чисто” химическая теория, из идеи которой следует, что должен существовать физический процесс (реальный), являющийся причиной образования химической связи, мы предполагаем, что поэтому Полинг назвал теорию “теорией резонанса”. И можно не сомневаться, что только такой подход приведет к полному пониманию химической связи. Для этого необходимо одновременно применять квантовую механику и теорию относительности А. Эйнштейна [84, стр. 93 - 103]. Вероятно, это единственный путь (сочетание квантовой механики и теории относительности), не очень простой, но, пожалуй, единственный, который приведет к пониманию как химических, так и многих физических процессов.

Насколько удачно применение понятия реального физического процесса, можно показать на следующем примере. В 1935 году в статье Лайнуса Полинга, Л. О. Броквея и Дж. Й. Бича “Зависимость межатомного расстояния от резонанса одинарной и двойной связи” [86] было установлено, что кратность связи в бензоле равна 1.5 (на основе двух структур Кекуле). Но такой способ расчета Полинга в рамках теории резонанса в 1937 году подвергся критике со стороны Уильяма Пенни (английский математик и профессор математической физики Имперского колледжа Лондона) [87]. Суть возражений заключается в следующем: если кратность связи в бензоле равна 1.5, то логически следует, что теплоты образования бензола и циклогексатриена (или одной из “резонансних” структур Кекуле) также совпадают, что противоречит теории резонанса (реальная молекула бензола должна иметь меньшую энергию). Отсюда логически следует, что кратность в бензоле должна быть больше 1.5 и У. Пенни получил число 1.62 [87].

Как видим, представление о реальном физическом процессе (поскольку это

уменьшение энергии реальной молекулы бензола) привело к пониманию того, что кратность связи в бензоле должна быть больше 1.5, что и было показано квантово-химическими расчетами (1.67) [8, стр. 48]. Концепция трёхэлектронной связи объясняет, почему происходит увеличение кратности: это следствие взаимодействия двух трёхэлектронных связей на противоположных сторонах бензола (с разными спинами), бензол просто немного “сжимается, уменьшается”. Расчеты дают кратность 1.66 [1, стр. 12 - 15]. Если логически подумать, то из теории резонанса следует понятие трёхэлектронной связи: резонанс двух структур Кекуле “создает” реальную молекулу бензола с усредненным между структурами Кекуле распределением электронов, то есть, мы фактически получаем бензол с трёхэлектронной связью.

10. Одноэлектронная связь в He2+.

Рассмотрим химическую связь в молекулярном ионе гелия He2+. Атом гелия имеет 2 электрона и один энергетический уровень (1S). Поэтому в He2+ 3 электрона. Предположение, что связь в He2+ трёхэлектронная, неверно. Кратность связи по-прежнему определяется фундаментальным правилом октета. Поэтому легко показать, что связь в He2+ одноэлектронная (отсюда ее кратность равна 0.5). Для этого достаточно применить к He2+ правило октета, смотри scheme 68.

Scheme 68

Из схемы видно, что для выполнения правила октета в He_2^+ связь должна быть одноэлектронной (одновременно обоим атомам может принадлежать только один электрон). Более того, можно сделать вывод, что правило октета в “сжатом” виде отражает баланс кулоновских сил отталкивания-притяжения между электронами и ядрами. Так как на примере He_2^+ очевидно, что при трёхэлектронной связи ядра остались бы без электронов, что привело бы к сильному увеличению отталкивания между ядрами гелия.

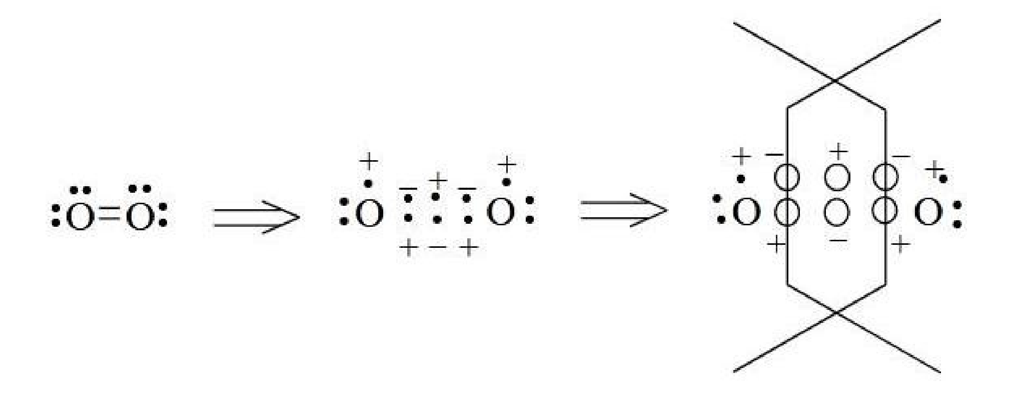
Одноэлектронная связь в He_2^+ объясняет, почему He_2^+ и H_2^+ одинаково стабильны, потому что они связаны одноэлектронной связью: сравните энергии связей и длину связи [73, стр. 23 - 26, 262]:

E (He_2^+) = 58 kcal/mole   L (He_2^+) = 1.09 Å

E (H_2^+) = 61 kcal/mole   L (H_2^+) = 1.06 Å

Тот факт, что использование метода МО в He_2^+ дает трёхэлектронную связь (с кратностью 0.5), не должен вводить в заблуждение, поскольку метод МО противоречит квантовой механике [77].

Если проделать аналогичную процедуру с кислородом, у которого две трёхэлектронные связи (вычисляем октет электронов каждого атома), то сразу становится понятно, почему кратность кислорода равна 2 (несмотря на две трёхэлектронные связи, смотри scheme 69).



Scheme 69

В заключение добавим, что развитие теории трёхэлектронной связи и химической связи по Гейзенбергу приведет не только к количественному расчету химической связи (полному), но и к применению этих расчетов к синтезу веществ (использование в лаборатории) и предсказанию биологической активности химических веществ. Это значит, что можно будет легко рассчитать основные свойства молекулы (вещества) по структурной формуле, причем точность должна быть такой, чтобы не требовался синтез веществ. Аналогично и с биологической активностью: развитие теории (например, развития электроотрицательности в органических соединениях и т.п.) химической связи должно привести к более глубокому пониманию зависимости биологической активности от химического строения, что, несомненно, будет иметь взрывное действие на появление новых лекарств (и новых классов), и значительно упростит задачу поиска новых препаратов по структуре. Для расчета химической связи по Гейзенбергу придется прибегнуть к введению новых понятий и постулатов в квантовую механику, что также благоприятно скажется на ее развитии.

Благодарность. Я выражаю благодарность своему сыну Безверхнему Виталию за участие в разработке теории (некоторые части в качестве соавтора).

11. REFERENCES.

1. Bezverkhniy V. D. Structure of the benzene molecule on the basis of the three-electron bond. http://vixra.org/pdf/1606.0152v1.pdf ; Bezverkhniy V. D. (2017) Theory of Three-Electron Bond in the Four Works with Brief Comments. Organic Chem Curr Res 6: 182. doi: 10.4172/2161-0401.1000182, https://www.omicsonline.org/open-access/theory-of-threeelectron-bond-in-the-four-works-with-brief-comments-2161-0401-1000182.pdf
2. Bezverkhniy V. D. Experimental confirmation of the existence of the three-electron bond and theoretical basis ot its existence. http://vixra.org/pdf/1606.0151v2.pdf ; Bezverkhniy V. D. (2017) Theory of Three-Electron Bond in the Four Works with Brief Comments. Organic Chem Curr Res 6: 182. doi: 10.4172/2161-0401.1000182, https://www.omicsonline.org/open-access/theory-of-threeelectron-bond-in-the-four-works-with-brief-comments-2161-0401-1000182.pdf
3. Bezverkhniy V. D., Bezverkhniy V. V. Supplement to the theoretical justification of existence of the three-electron bond. http://vixra.org/pdf/1606.0150v2.pdf ; Bezverkhniy V. D. (2017) Theory of Three-Electron Bond in the Four Works with Brief Comments. Organic Chem Curr Res 6: 182. doi: 10.4172/2161-0401.1000182, https://www.omicsonline.org/open-access/theory-of-threeelectron-bond-in-the-four-works-with-brief-comments-2161-0401-1000182.pdf
4. Bezverkhniy V. D. A short analysis of chemical bonds. http://vixra.org/pdf/1606.0149v2.pdf ; Bezverkhniy V. D. (2017) Theory of Three-Electron Bond in the Four Works with Brief Comments. Organic Chem Curr Res 6: 182. doi: 10.4172/2161-0401.1000182, https://www.omicsonline.org/open-

access/theory-of-threeelectron-bond-in-the-four-works-with-brief-comments-2161-0401-1000182.pdf

5. Thomson J. J. Philosophical Magazine, 1921, 41, 510-538.
6. W.O. Kermak and R. Robinson, J. Chem. Soc. 427 (1922).
7. Ingold K. Theoretical essentials of the organic chemistry. Mir, Moscow, 1973, p. 143 (Russian translation from: Structure and mechanism in organic chemistry. Second edition, INGOLD C.K. Cornell University press Ithaca and London, 1969).
8. March J. Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. In 4 volumes. Mir, Moscow, 1987, vol.1, p. 84 (Russian translation from Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. Third edition. Jerry March, Professor of Chemistry Adelphi University. New York, 1985).
9. T.J. Kats, Journal of the American Society. 82, 3784, (1960).
10. Carey F., Sundberg R. Advanced Organic Chemistry. In 2 books. Chemistry, Moscow, 1981, book 1, p.335 (Russian translation from Advanced Organic Chemistry. Francis A. Carey and Richard J. Sundberg, University of Virginia, Charlottes, Virginia. Plenum Press, New York, 1977).
11. J.F.M. Oth, G. Anthoine, J.M. Gilles, Tetrahedron Lett. 6265, (1968).
12. S. Masamune, K. Hojo, Kiyoti Hojo, G. Bigam, D. L. Rabenstein, Journal of the American Society. 93, 4966, (1971).
13. Ternay. A. Contemporary organic chemistry. In 2 volumes. Mir, Moscow, 1981, vol.1, p. 583 (Russian translation Contemporary organic chemistry. Second edition. Andrew L. Ternay. University of Texas, Arlington, 1979).
14. Wells A. Structural inorganic chemistry. “Mir”, Moscow, 1988, vol.3, pp. 17-18

(Russian translation from Structural inorganic chemistry, fifth Edition, Wells A. F. Clarendon Press, Oxford, 1986).

15. Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, Gerhard Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy, Science, 325, 1110 (2009).
16. Dimas G. de Oteyza, Patrick Gorman, Yen-Chia Chen, Sebastian Wickenburg, Alexander Riss, Duncan J. Mowbray, Grisha Etkin, Zahra Pedramrazi, Hsin-Zon Tsai, Angel Rubio, Michael F. Crommie, Felix R. Fischer. Direct imaging of covalent bond structure in single-molecule chemical reactions. Science 2013, DOI: 10.1126/science.1238187.
17. Scheidl T. & al. (2010), "Violation of local realism with freedom of choice", arXiv:0811.3129v2 [quant-ph].
18. Herrmann L. G., et al. Carbon Nanotubes as Cooper-Pair Beam Splitters. Physical Review Letters, 2010, 04, 2.DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.026801.
19. Lettner M., et al. Remote Entanglement between a Single Atom and a Bose-Einstein Condensate. Physical Review Letters.2011, 106, 21.DOI:10.1103/PhysRevLett.106.210503.
20. Moehring D. L., et al. Entanglement of single-atom quantum bits at a distance. Nature, 2007, 449, DOI:10.1038/nature06118.
21. Salart D., et al. Testing the speed of „spooky action at a distance“. Nature, 2008, 454, DOI:10.1038/nature07121.
22. Scott, T. C., Aubert-Frécon, M., Grotendorst, J. (2006). "New Approach for the Electronic Energies of the Hydrogen Molecular Ion".Chem. Phys. 324 (2–3):

323-338. arXiv:physics/0607081. doi:10.1016/j.chemphys.2005.10.031.

23. Burrau Ø (1927). "Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekel-Ions (H+2) imNormalzustand".DanskeVidensk. Selskab.Math.-fys. Meddel. (in German). M 7:14: 1–18.Burrau Ø (1927). "The calculation of the Energy value of Hydrogen molecule ions (H+2) in their normal position" (PDF). Naturwissenschaften(in German) 15 (1): 16–7. doi:10.1007/BF01504875.
24. Karel F. Niessen ZurQuantentheorie des Wasserstoffmolekülions, doctoral dissertation, University of Utrecht, Utrecht: I. Van Druten (1922) as cited in Mehra, Volume 5, Part 2, 2001, p. 932.
25. Pauli W (1922). "Über das Modell des Wasserstoffmolekülions". Annalen der Physik 373 (11): 177– 240. doi:10.1002/andp.19223731101. Extended doctoral dissertation; received 4 March 1922, published in issue No. 11 of 3 August 1922.
26. Urey HC (October 1925). "The Structure of the Hydrogen Molecule Ion". Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 11 (10): 618–21. doi:10.1073/pnas.11.10.618. PMC 1086173. PMID 16587051.
27. Pauling, L. (1928). "The Application of the Quantum Mechanics to the Structure of the Hydrogen Molecule and Hydrogen Molecule-Ion and to Related Problems". Chemical Reviews 5 (2): 173–213. doi:10.1021/cr60018a003.
28. Clark R. Landis; Frank Weinhold (2005). Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. Cambridge, UK: Cambridge University Press. pp. 91–92. ISBN 0-521-83128-8.
29. See (7), p. 140.
30. Krasnov K.S., Filippenko N.V., Bobkova V. A. etc. The molecular constants of

inorganic compounds:. Directory. Chemistry, Leningrad, 1979, p. 36.

31. See (7), p. 144.

32. Wells A. Structural inorganic chemistry. “Mir”, Moscow, 1988, vol. 3, p. 17 (Russian translation from Structural inorganic chemictry, fifth Edition, Wells A. F. Clarendon Press, Oxford, 1986).

33. Cottrell T.L. The Strengths of Chemical Bonds. Butterworths Scientific Publications, London, 1958.

34. See (32), p. 17-18.

35. See (7), p. 116.

36. See (30), p. 110.

37. Grey G. Electrons and Chemical Bonding. Mir, Moscow, 1967, p. 117 (Russian translation from Electrons and chemical Bonding, Harry B. Gray, New York, Amsterdam, 1965).

38. See (30), p. 416.

39. Wells A. Structural Inorganic Chemistry. “Mir”, Moscow, 1987, vol. 2, p. 566 (Russian translation from Structural Inorganic Chemictry, fifth Edition, Wells A. F. Clarendon Press, Oxford, 1986).

40. See (30), p. 365.

41. See (30), p. 198.

42. See (30), p. 106.

43. See (39), p. 543.

44. Gurvich L.V., Karachevtsev G.V., Kondratiev V. N., Lebedev Y. A., Medvedev V. A., Potapov V. K., Hodeev Y. S. Energy break chemical bonds. The ionization potentials

and electron affinities. Nauka, Moscow, 1974, p. 97.

45. See (39), p. 558.
46. See (39), p. 562.
47. Gordon A., Ford R. Sputnik chemist. Physico-chemical properties, methods, bibliography. Mir, Moscow, 1976, p. 127 (Russian translation from THE CHEMIST'S COMPANION. A HANDBOOK OF PRACTICAL DATA, TECHNIQUES, AND REFERENCES. ARNOLD J. GORDON Pfizer, Inc., RICHARD A. FORD Montgomery College, A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, JOHN WILEY AND SONS, New York – London – Sydney – Toronto, 1972).
48. See (30), p. 42.
49. See (30), p. 312.
50. See (30), p. 124.
51. See (30), p. 218.
52. Matthieu G., R. Panico course of theoretical foundations of organic chemistry. Mir, Moscow, 1975, p. 20 (Russian translation from MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN CHIMIE ORGANIQUE MATHIEU J., PANICO R., Hermann, 1972).
53. See (39), p. 612.
54. Kolodyazhni O. I., Chemistry phosphorus ylides. Naukova Dumka, Kiev, 1994, p. 255.
55. See (39), p. 611.
56. See (30), p. 130.
57. See (30), p. 46-47.

58. See (30), p. 236.

59. See (44), p. 106.

60. See (7), p. 116.

61. See (30), p. 200.

62. See (39), p. 564.

63. See (30), p. 122.

64. See (39), p. 577.

65. Graham L. R., Science, Philosophy, and Human Behavior in the Soviet Union, Columbia University Press, 1987.

66. Graham L. R., Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Loren_Graham

67. Fermion. Wikipedia. http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Fermion

68. Pauling L. Kekule and chemical bonding. Theoretical Organic Chemistry. Translation from English edition of 1959 year, Edited by R.H. Freidlin. Moscow. Foreign Literature Publishing House, 1963, p. 8.

69. Bent bond. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Bent_bond

70. Credit: NASA, ESA, and E. Hallman (University of Colorado), Boulder.

71. Credit: NASA, ESA and Adolf Schaller - Hubble Observes Planetoid Sedna.

72. Linnett J W, J Am Chem Soc., 1961, 83, 2643.

73. Pauling L. Nature of the chemical bond. Translated from english by M.E. Dyatkina under the guidance of professor Y.K. Sirkin. State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature. Moscow, Leningrad, 1947, p. 25.

74. Matveev A. N. Electricity and magnetism. Moscow. Higher school, 1983, pp. 55-56.

75. Heisenberg W. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik

und Mechanik. Zeitschrift für Physik. 1927. Vol. 43. pp. 172—198. (English translation in book: Wheeler J. A., Zurek H. Quantum Theory and Measurement. Princeton Univ. Press. 1983. pp. 62-84).

76. Landau L. D., Lifshitz E. M. Theoretical physics in 10 volumes. Volume 3. Quantum mechanics. Fourth Edition. Moscow. Science, 1989, pp. 17 – 18. ISBN 5-02-014421-5 (Volume 3).

77. Bezverkhniy V. D., Bezverkhniy V. V. Quantum-mechanical analysis of the MO method and VB method from the position of PQS. http://vixra.org/pdf/1704.0068v1.pdf

78. Sommerfeld A. The structure of the atom and spectra. Moscow: Gostekhizdat, 1956. Vol. 1, p. 81.

79. Sommerfeld A. Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Annalen der Physik. 1916. Vol. 356 (51), pp. 1—94.

80. Pauli W. Uber den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen in Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, Z. Phys., 1925, 31, 765-783.

81. Davydov A.S. Quantum mechanics. Second edition. Publishing house "Science". Moscow, 1973, p. 334.

82. Flurry R. Quantum Chemistry. Introduction. Translated from English. Moscow. Mir, 1985, pages 202, 212 — 217.

83. Bezverkhniy V. D., Bezverkhniy V. V. Quantum-mechanical aspects of the L. Pauling's resonance theory. http://vixra.org/pdf/1702.0333v2.pdf

84. Bezverkhniy V. D. Review. Benzene on the basis of the three-electron bond. (The Pauli exclusion principle, Heisenberg's uncertainty principle and chemical bond).

p. 76 http://vixra.org/pdf/1710.0326v2.pdf

85. W. Heizenberg, Z. Phys. 39, 499 (1926)).

86. Linus Pauling, L. O. Brockway, J. Y. Beach. The Dependence of interatomic distance on single bond-double bond resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, *57* (12), pp 2705–2709. DOI: 10.1021/ja01315a105.

87. G. V. Bykov. History of organic chemistry. Structural theory. Physical organic chemistry. Calculation methods. Moscow. Publishing House "Chemistry", 1976, p. 81.